

INFLUENCE D'UN SUPERPLASTIFIANT
SUR L'ÉNERGIE D'ACTIVATION LORS DE L'HYDRATATION
D'UN COULIS DE CIMENT

par

Jean-Philippe Gagnon

mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, mai 1996



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-21755-8

SOMMAIRE

La cinétique d'hydratation de pâtes de ciment à différentes températures a été étudiée par calorimétrie en conditions adiabatiques, dans le but de déterminer l'énergie d'activation globale associée aux différentes réactions chimiques qui ont lieu lors de l'hydratation. Les énergies d'activation sont nécessaires, soit pour prédire le déroulement de réactions en fonction de la température, soit pour mettre en évidence des changements dans le mécanisme de réaction. Nous avons étudié l'effet de différentes variables sur cette énergie d'activation, soit le type de ciment, le rapport eau/ciment, la présence d'un polyélectrolyte (KCl) et d'un superplastifiant (polyméla mine sulfonate).

Un autre volet de notre étude a consisté à comparer les méthodes de calorimétrie adiabatique et isotherme pour le suivi de l'hydratation du ciment. Pour ce faire, nous avons développé un calorimètre isotherme mieux adapté à l'étude des pâtes réactives.

Trois méthodes ont été utilisées pour calculer l'énergie d'activation à partir des données calorimétriques. Dans la première, les courbes calorimétriques sont représentées à l'aide d'équations contenant plusieurs paramètres ajustables. L'évolution de ces paramètres en fonction de la température permet d'obtenir une énergie d'activation pour chaque paramètre. Cette méthode permet de bien représenter les données expérimentales, mais conduit à des valeurs d'énergie d'activation difficiles à interpréter. La deuxième méthode fait appel à l'application de modèles cinétiques développés pour des systèmes plus simples. En général, ces modèles permettent de représenter les données sur un domaine restreint, mais les énergies d'activation obtenues peuvent être directement associés aux réactions. Dans la troisième approche, les vitesses de réaction (obtenues des flux thermiques) sont utilisées directement pour calculer des énergies d'activation à des degrés d'avancement donnés. Cette méthode permet d'obtenir des valeurs qui, contrairement aux méthodes précédentes, ne sont pas

affectées par le lissage, ce qui permet d'observer une évolution de E_a en fonction de l'avancement de la réaction.

On a ainsi observé que l'énergie augmente avec la progression de la réaction aux taux d'avancement faibles ($\alpha = 0,10-0,25$); par contre, aux taux d'avancement plus élevés ($\alpha = 0,25-0,35$); on observe une chute significative de E_a . L'augmentation du rapport eau/ciment et la présence de superplastifiant ont tendance à diminuer les énergies d'activation, mais l'influence de ces paramètres est relativement faible.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier très sincèrement le professeur Carmel Jolicoeur qui m'a encadré et qui m'a fait confiance au sujet de l'orientation de certaines parties de ce projet. Je remercie Monsieur Marc-André Simard pour ses judicieux conseils et son inconditionnel optimisme.

Je voudrais remercier Énergie atomique du Canada par l'intermédiaire de Madame Maria Onofrei, qui a permis la réalisation de ce travail et qui m'a offert l'opportunité de faire un stage dans son laboratoire. Ce stage m'a permis d'apprendre énormément au sujet de l'hydratation des ciments.

Je voudrais remercier spécialement le CRIB (Centre de Recherche interuniversitaire sur le béton) qui m'a donné une bourse d'étude et qui m'a permis, par l'intermédiaire du fonds FCAR, de faire un stage à l'Université Technique de Delft. Grâce à ce stage, j'ai réalisé l'importance des simulations numériques comme outil de compréhension du phénomène de l'hydratation des ciments.

Je voudrais remercier la contribution spéciale de Monsieur Patrick Picker pour le développement de la cellule isotherme. J'aimerais remercier également pour leur contribution Jeff Sharman et Pierre-Claver Nkinamubanzi. Merci à Caroline Olsen pour son appui indéfectible.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : L'HYDRATATION DU CIMENT	
1.1 Composition chimique du ciment portland	5
1.2 Composition minéralogique du ciment portland	6
1.3 Réactions d'hydratation du ciment portland.....	7
1.4 La chaleur d'hydratation.....	10
1.5 La cinétique d'hydratation du ciment portland.....	12
1.5.1 Les mécanismes d'hydratation	13
1.5.2 Les modèles cinétiques.....	14
1.5.3 Revue des modèles de cinétique globale d'hydratation.....	15
1.5.4 Observations	18
1.6 Fonctions de maturité	19
1.7 Aspects relatifs à la présente étude	20

CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX ET MÉTHODE

2.1	Matériaux.....	21
2.2	Méthodes	25
2.2.1	La calorimétrie adiabatique	25
2.2.2	La calorimétrie isotherme	28
2.3	Calculs	30
2.3.1	Calculs relatifs au dégagement de chaleur obtenu en calorimétrie adiabatique.....	31
2.3.2	Calculs relatifs à la vitesse d'hydratation obtenue en calorimétrie isotherme	34
2.3.3	La calibration du calorimètre isotherme	35
2.3.4	Calcul de l'énergie d'activation.....	38

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS

3.1	La calorimétrie adiabatique	39
3.2	La calorimétrie isotherme.....	47
3.3	Modélisation des thermogrammes et calcul de l'énergie d'activation	49
3.3.1	Représentation analytique des thermogrammes	50
3.3.1.1	Les fonctions de transition sigmoïdes symétriques	50
3.3.1.2	Les fonctions de transition asymétriques.....	51
3.3.1.3	Prédiction des courbes de dégagement de chaleur adiabatique	56
3.3.1.4	Résidus (expérimental-modélisé) des thermogrammes du coulis HSR ($e/c=0,35$) modélisé à l'aide de la fonction 3.15.....	58
3.3.2	Équations cinétiques conventionnelles.....	59
3.4	Représentation de la vitesse d'hydratation en fonction du degré d'hydratation.....	61

CHAPITRE 4 : DISCUSSION

4.1	Méthodes d'évaluation de l'énergie d'activation	67
4.1.1	La représentation analytique des thermogrammes	68
4.1.2	La représentation avec des équations cinétiques	68
4.1.3	Analyse de la vitesse d'hydratation en fonction du degré d'hydratation.....	69
4.2	La calorimétrie isotherme	70
4.3	Interprétation des valeurs d'énergie d'activation	72
CONCLUSION.....		74
BIBLIOGRAPHIE.....		76

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Composition chimique typique d'un clinker de ciment portland	5
1.2	Composition minéralogique typique d'un clinker	7
1.3	Enthalpie d'hydratation des phases pures d'un ciment ($e/c=0.4$ à 21°C)	10
2.1	Analyse chimique élémentaire des ciments	21
2.2	Résultats des mesures ATG	23
2.3	Composition des phases minéralogiques des ciments	24
2.4	Données physico-chimiques relatives au PMS utilisé	24
2.5	Données recueillies lors de la calibration par effet Joule du calorimètre isotherme	37
2.6	Capacité de récupération de chaleur du calorimètre isotherme	37
3.1	Données obtenues des thermogrammes d'hydratation adiabatiques du ciment A ($e/c=0,40$)	46
3.2	Données obtenues des thermogrammes d'hydratation adiabatiques du ciment B ($e/c=0,35$)	46
3.3	Données obtenues des thermogrammes adiabatiques du ciment HSR	47
3.4	Données obtenues des thermogrammes isothermes du ciment B	49
3.5	Classification des équations en fonction du temps selon le paramètre F	54
3.6	Classification des équations en fonction de la racine du temps selon le paramètre F ..	54
3.7	Énergies d'activation apparentes des constantes de l'équation 3.15	57
3.8	Constantes d'ajustement de l'équation 3.15	59
3.9	Énergies d'activation apparentes calculées pour un ciment de type HRS	60
3.10	Énergies d'activation à différents degrés d'hydratation pour des ciments de type HSR	66

LISTE DES FIGURES

1.1	Diagramme ternaire de composition du ciment portland	6
1.2	Images générées en microscopie électronique à balayage de grains de ciment	
	a) Image topographique composée à partir des électrons secondaires d'une fracture	
	fraîche.....	8
	b) Interprétation des images	8
1.3	Étapes de l'hydratation des ciments portland	12
1.4	Représentation des mécanismes d'hydratation.....	13
2.1	Thermogramme ATG du ciment T-10, A.....	22
2.2	Thermogramme ATG du ciment T-10, B.....	22
2.3	Thermogramme ATG du ciment HRS.....	23
2.4	Monomère du polyméline sulfonate (PMS)	24
2.5	Le calorimètre adiabatique	26
2.6	Exemples de thermogrammes obtenus en calorimétrie adiabatique	
	a) Température en fonction du temps.....	27
	b) Flux thermique	27
2.7	Le calorimètre isotherme	30
2.8	Calibration du calorimètre par effet Joule	36
3.1	a) Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment A ($e/c=0,40$) à	
	différentes températures initiales (A: 12,43°C; B: 17,48°C; C: 20,78°C; D:	
	29,30°C; E: 37,47°C)	40
	b) Flux thermique correspondant	40
3.2	a) Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment B ($e/c=0,35$) à	
	différentes températures initiales (A: 15,70°C; B: 24,54°C; C: 34,37°C;	
	D: 37,53°C; E: 41,85°C)	41

	b) Flux thermique correspondant	41
3.3	a) Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment HSR ($e/c=0,35$) à différentes températures initiales (A: 10,32°C; B: 15,56°C; C: 22,11°C; D: 26,71°C; E: 31,45°C)	42
	b) Flux thermique correspondant	42
3.4	a) Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment HSR ($e/c=0,30$) à différentes températures initiales (F: 10,59°C; G: 16,69°C; H: 21,55°C; I: 27,52°C; J: 30,92°C)	43
	b) Flux thermique correspondant	43
3.5	a) Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment HSR ($e/c=0,35$) avec 0,15% de PMS à différentes températures initiales (K: 10,03°C; L: 16,50°C; M: 20,96°C; N: 26,78°C; O: 31,33°C)	44
	b) Flux thermique correspondant	44
3.6	a) Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment HSR ($e/c=0,35$) avec 1% de KCl à différentes températures initiales (P: 10,50°C; Q: 16,34°C; R: 21,41°C; S: 27,17°C; T: 30,73°C)	45
	b) Flux thermique correspondant	45
3.7	a) Flux thermique isotherme en fonction du temps du coulis B (T-10, $e/c=0,35$) à différentes températures initiales (A: 15,0°C; B: 25,0°C; C: 35,0°C; D: 45°C)	48
	b) Chaleur d'hydratation correspondante	48
3.8	Résidus (expérimental-modélisé) des thermogrammes du coulis A modélisés à l'aide de la fonction 3.15	55
3.9	Graphique d'Arrhénius des constantes de l'équation 3.16	56
3.10	Courbes de dégagement de chaleur du coulis A recalculées au moyen des énergies d'activation	57
3.11	Résidus (expérimental-modélisé) des thermogrammes du coulis HSR ($e/c=0,35$) modélisés à l'aide de la fonction 3.15	58

3.12	Graphique d'Arrhénius selon l'équation de Tenoutasse pour les différents mélanges de ciment HSR.....	60
3.13	Flux thermique en fonction du degré d'hydratation pour un ciment de type HSR (e/c=0,35) à différentes températures initiales (A: 10,32°C; B: 15,56°C; C: 22,11°C; D: 26,71°C; E: 31,45°C).....	61
3.14	Flux thermique en fonction du degré d'hydratation pour un ciment de type HSR (e/c=0,30) à différentes températures initiales (F: 10,59°C; G: 16,69°C; H: 21,55°C; I: 27,52°C; J: 30,92°C).....	62
3.15	Flux thermique en fonction du degré d'hydratation pour un ciment de type HSR (e/c=0,35 avec 0,15% de PMS) à différentes températures initiales (K: 10,03°C; L: 16,50°C; M: 20,96°C; N: 26,78°C; O: 31,33°C).....	62
3.16	Flux thermique en fonction du degré d'hydratation pour un ciment de type HSR (e/c=0,35 avec 1% de KCl) à différentes températures initiales (P: 10,50°C; Q: 16,34°C; R: 21,41°C; S: 27,17°C; T: 30,73°C).....	63
3.17	Graphique d'Arrhénius de l'hydratation d'un ciment de type HSR (e/c=0,35) à différents degrés d'hydratation.....	63
3.18	Graphique d'Arrhénius de l'hydratation d'un ciment de type HSR (e/c=0,30) à différents degrés d'hydratation.....	64
3.19	Graphique d'Arrhénius de l'hydratation d'un ciment de type HSR (e/c=0,35 avec 0,15% de PMS) à différents degrés d'hydratation.....	64
3.20	Graphique d'Arrhénius de l'hydratation d'un ciment de type HSR (e/c=0,35 avec 1% de KCl) à différents degrés d'hydratation	65
3.21	Énergies d'activation à différents degrés d'hydratation pour des ciments de type HSR	65

INTRODUCTION

L'entreposage à long terme des déchets radioactifs nécessite un environnement stable et des matériaux extrêmement durables. Une des approches préconisées présentement pour disposer de tels résidus est l'enfouissement dans des voûtes souterraines, creusées dans des formations rocheuses stables. Cependant ces formations rocheuses comportent des fissures et des microfissures dues aux défauts et aux discontinuités dans la roche. Ces fissures représentent un risque de dissémination des produits radioactifs et doivent être colmatées. Pour prévenir l'entrée ou l'écoulement d'eau provenant du site d'entreposage, les fissures ou microfissures peuvent être scellées par injection d'un liant hydraulique, par exemple, un coulis de ciment. De nombreux travaux ont donc été réalisés afin de développer des compositions de coulis et des techniques d'injection à haute pression des coulis pour sceller les fissures dans les formations rocheuses (1).

Le comportement des coulis de ciment durant l'injection, et les réactions hydrauliques qui se produisent durant les heures et les jours qui suivent, dépendent de nombreux paramètres tels que:

- la finesse du ciment
- le rapport eau/ciment
- la température
- la technique de malaxage (degré de dispersion)
- la présence d'ajouts minéraux (fumées de silice, cendres volantes, laitiers, fillers etc..)
- la présence d'adjuvants chimiques (superplastifiants, réducteurs d'eau etc..)
- la présence de sels solubles dans les fissures

Durant les opérations d'injection, la fluidité du coulis doit être élevée pour assurer un bon écoulement et une bonne pénétration dans les microfissures. Pour maintenir un grand écoulement des coulis avec un faible rapport eau/ciment, on doit faire appel à des fluidifiants (superplastifiants) qui sont très compatibles avec le ciment utilisé. Les fluidifiants doivent

contrôler adéquatement les propriétés rhéologiques des ciments et maintenir l'homogénéité du coulis; la pâte fluidifiée doit également être relativement insensible à la présence de sels solubles résidant dans les fissures rocheuses (dépôts solides ou solutions interstitielles).

Lorsque le coulis de ciment est en place dans les fissures et les microfissures, il doit développer les qualités suivantes: une bonne adhérence aux parois rocheuses, une faible porosité, une faible perméabilité à l'eau et une résistance élevée à la compression et au cisaillement. Les propriétés mécaniques et microstructurales d'un coulis donné dépendront de sa composition (composition du ciment, finesse, rapport eau/ciment, ajouts, adjuvants etc..) et de sa cinétique d'hydratation. Si l'influence de chaque paramètre est aujourd'hui bien comprise, les effets combinés de plusieurs paramètres sur les réactions d'hydratation et les propriétés des coulis sont difficiles à rationaliser de façon quantitative.

La mise en place d'un coulis, la cinétique d'hydratation des liants qu'il contient, et les propriétés du matériau résultant sont fortement influencées par la température. Cette observation est évidemment valable pour de nombreux autres systèmes contenant des liants hydrauliques (mortiers, bétons, réfractaires); il est donc impératif de bien connaître la portée de l'effet de la température et d'être en mesure de prévoir les conséquences de ses effets, en conjugaison avec ceux de nombreux autres facteurs énumérés ci-dessus.

Étant donné la composition chimique complexe des mélanges utilisés comme coulis d'injection et l'influence simultanée de plusieurs facteurs, on doit rechercher des descriptions physico-chimiques englobantes et aussi simples que possible pour comprendre et prédire les tendances observées. Le concept de l'énergie d'activation appliqué au processus global d'hydratation représente une approche unifiante potentielle pour caractériser l'évolution d'un coulis de ciment dans le temps, sous diverses conditions de température et autres.

À partir des données cinétiques obtenues en fonction de la température, il est possible de déterminer une énergie d'activation (E_a) pour l'hydratation d'un ciment. Une étude de l'influence de diverses variables sur E_a (ç-à-d la finesse, le rapport eau/ciment, le type de superplastifiant, la salinité etc.) apportera les données nécessaires pour prédire comment l'hydratation et la prise de ce coulis seront affectées par différents facteurs.

Notre étude porte sur l'utilisation de données calorimétriques pour décrire la cinétique d'hydratation de pâtes de ciment en fonction de la température initiale de réaction. Notre premier objectif consiste à évaluer une énergie d'activation globale (E_a) pour les réactions d'hydratation en utilisant les courbes de dégagement de chaleur obtenues à différentes températures initiales. Notre second objectif dans ce travail est d'évaluer les variations dans la grandeur de E_a dues à des changements dans la composition des coulis.

Le concept d'énergie d'activation a déjà été utilisé par Carino (2) qui a proposé une méthode un permettant de prédire l'évolution de la résistance d'un béton sous différentes conditions isothermes. L'approche proposée par cet auteur pour les bétons s'appuie sur la mesure de la résistance en compression en fonction du temps et de la température. Ces données, dont nous examinerons le traitement en détail, permettent d'obtenir des paramètres cinétiques s'appliquant aux matériaux durcis. Cette approche, désignée "méthode de maturité " a été inscrite par ASTM comme pratique standard (C 1074-87) pour estimer la résistance d'un béton en fonction de son âge.

Une partie de notre travail s'inspire de la méthode générale décrite par Carino (2). Toutefois, puisque nous nous intéressons aux réactions initiales et aux phénomènes de prise à très jeune âge, les mesures de résistance en compression ne sont pas applicables. Notre étude est donc centrée sur l'utilisation de la chaleur de réaction, laquelle nous informe sur toute réaction, pour peu que celle-ci dégage ou absorbe de la chaleur.

Dans les pages qui suivent, nous rappellerons quelques connaissances pertinentes sur le ciment et l'hydratation de ce dernier et nous examinerons les principales approches utilisées pour décrire les réactions d'hydratation. Nous présenterons ensuite les protocoles utilisés, y inclus la description d'un nouveau calorimètre isotherme. Nous présenterons enfin les résultats obtenus et les principales conclusions que nous pouvons dégager.

CHAPITRE 1

L'HYDRATATION DU CIMENT

1.1 Composition chimique du ciment portland

Le ciment portland est constitué de clinker broyé auquel on ajoute du sulfate de calcium (3). Le clinker est issu de la réaction, à haute température, entre de la pierre calcaire, de l'argile et de l'oxyde de fer. La composition chimique type d'un clinker, utilisé pour la fabrication d'un ciment portland normal, est rapporté au tableau 1.1. Cette composition est indiquée sous forme d'oxydes. Pour simplifier l'écriture des constituants du ciment, les cimentiers représentent chaque oxyde par une lettre. Cette nomenclature est également présentée au tableau 1.1.

Tableau 1.1 Composition chimique typique d'un clinker de ciment portland (4)

Oxyde	Symbole	Concentration (% p/p)
CaO	C	67
SiO ₂	S	22
Fe ₂ O ₃	F	5
Al ₂ O ₃	A	3
Autre		3

Les limites de composition d'un ciment portland peuvent être exprimées à l'aide d'un diagramme ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂ (fig.1.1). Le point P dans le triangle de composition représente la zone où l'on retrouve le ciment portland. Le diagramme est quelque peu simplifié car il ne représente pas les oxydes de fer utilisés comme fondant et d'autres impuretés qui modifient légèrement la composition cristalline du ciment portland.

Selon la composition chimique et la finesse du clinker, cinq types de ciment sont définis:

Type 10 - ciment portland normal

Type 20 - ciment portland à chaleur d'hydratation modérée

Type 30 - ciment portland à haute résistance initiale

Type 40 - ciment portland à faible chaleur d'hydratation

Type 50 - ciment portland résistant aux sulfates

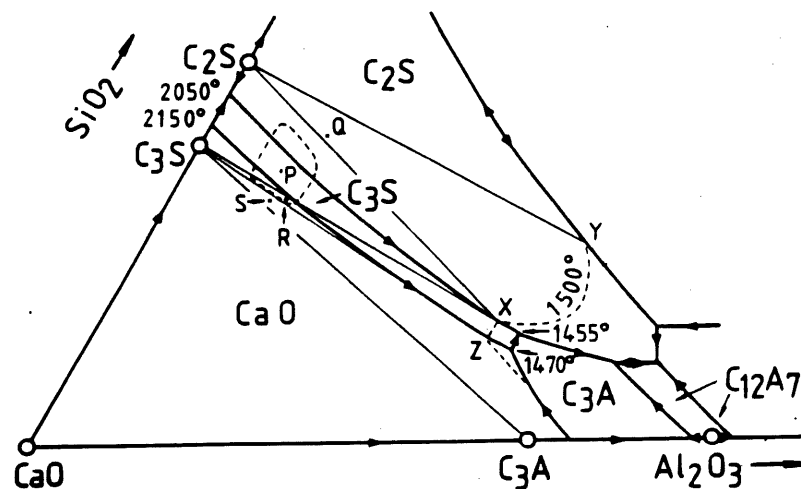


Figure 1.1 Diagramme ternaire de composition du ciment portland (4)

1.2 Composition minéralogique du ciment portland

Le ciment portland est constitué de quatre minéraux qui représentent environ 90% de sa masse totale. Du gypse est ajouté au clinker lors du broyage, et représente environ 5% de la masse totale. Des impuretés sont aussi présentes dans des proportions variables. Ce sont principalement le MgO , les sulfates alcalins (K_2SO_4 et Na_2SO_4) et la chaux libre provenant du calcaire qui n'a pas réagi lors de la clinkérisation. La composition minéralogique type d'un clinker, calculée à

partir des équations de Bogue, est présentée au tableau 1.2. Le C_3S et le C_2S , lorsqu'ils contiennent des impuretés, sont aussi appelés respectivement alite et bélite. Chaque composé, appelé "phase", peut exister sous différentes formes cristallines. Le tableau 1.2 présente les différentes formes que l'on retrouve généralement dans le ciment portland.

Tableau 1.2 Composition minéralogique typique d'un clinker (3, 4)

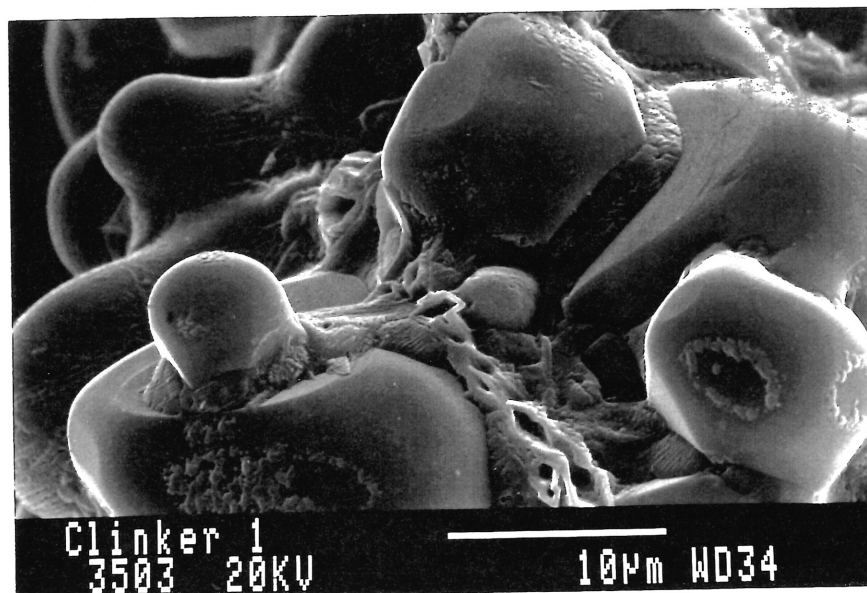
Composé	Formule	Forme cristalline	Concentration (% p/p)
Silicate tricalcique	C_3S	Monoclinique	50
Silicate bicalcique	C_2S	Monoclinique (β)	24
Aluminate tricalcique	C_3A	Cubique/Orthorhombique	11
Aluminoferrite	C_4AF	Orthorhombique	8

Lors du refroidissement du clinker, les différentes phases pures sont coprécipitées. Un grain de ciment est donc constitué d'un arrangement de diverses phases, comme indiqué à la figure 1.2.

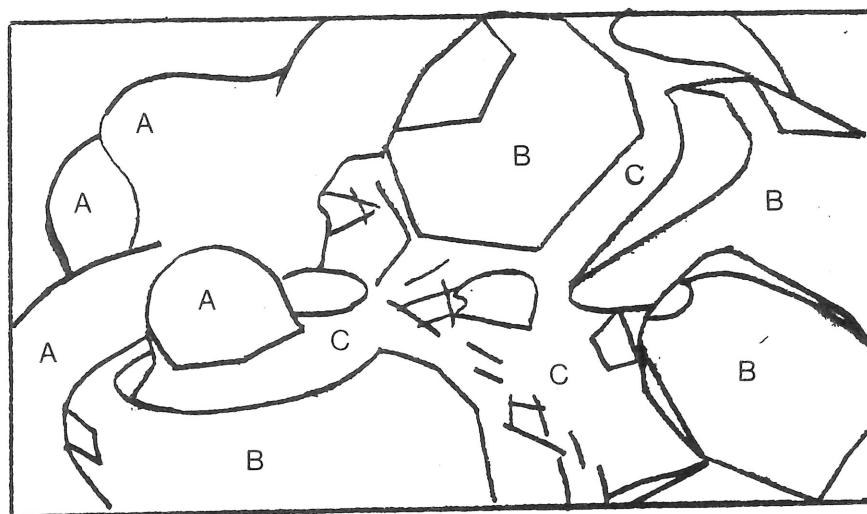
1.3 Réactions d'hydratation du ciment portland

Les ciments portland sont des liants hydrauliques. Combinés avec l'eau, ils forment une pâte réactive qui durcit et prend la consistance d'une roche.

Le C_3S s'hydrate rapidement et est largement responsable de la prise et du durcissement de la pâte; le C_3S assure la résistance initiale. Le C_2S s'hydrate lentement et est responsable du gain en résistance à long terme (une semaine et plus). Le C_3A s'hydrate très rapidement; il libère beaucoup de chaleur dans les premiers jours et contribue légèrement à la résistance initiale. Le C_4AF s'hydrate lentement et il contribue peu à la résistance mécanique. Le sulfate de calcium est ajouté au broyage pour contrôler l'hydratation du C_3A par la formation de composés moins réactifs (ettringite, sulfoaluminates). Sans le gypse, le ciment contenant du C_3A prendrait trop rapidement.



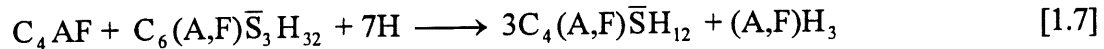
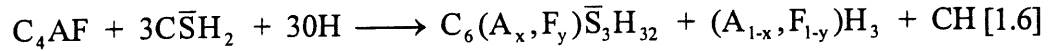
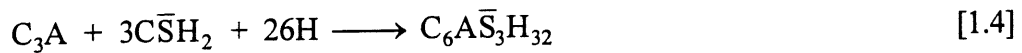
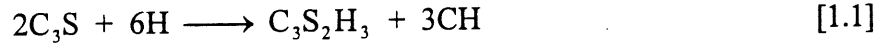
a) Image topographique composée à partir des électrons secondaires d'une fracture fraîche



b) Interprétation de l'image: A: C_2S , B: C_3S , C: $C_3A + C_4AF$

Figure 1.2 Image de grains de ciment générée en microscopie électronique à balayage

Les réactions chimiques lors de l'hydratation des constituants du ciment portland sont les suivantes: (5, 6)



H et \bar{S} représentent respectivement H_2O et SO_3 . Tel que mentionné antérieurement, les produits des deux premières réactions (équations 1.1 et 1.2) assurent le durcissement. Le C_3S et le C_2S s'hydratent et forment de la chaux et du $C_3S_2H_3$, communément appelé gel de CSH. Ce gel est le liant hydraulique. Le C_3A , en l'absence d'ions sulfate (équation 1.3), s'hydraterait et formerait des aluminates hydratés appelés hydrogrenats. Cette réaction étant très rapide, on assisterait à une prise presque instantanée. En présence de sulfate (sulfate de calcium) et d'eau, le C_3A s'hydrate lentement (équation 1.4) et forme de l'ettringite ($C_3A3\bar{C}\bar{S}H_{32}$). En général, l'ettringite prend la forme d'aiguilles atteignant quelques dizaines de micromètres de long et un diamètre de l'ordre du micromètre. Lorsqu'il y a épuisement du sulfate de calcium (gypse, hemihydrate, etc.), le C_3A réagit avec l'ettringite (équation 1.5) pour former le monosulfoaluminate de calcium hydraté. Enfin, le C_4AF s'hydrate selon la même séquence que le C_3A mais les réactions sont beaucoup plus lentes. L'oxyde de fer semble jouer le même rôle que l'oxyde d'aluminium durant l'hydratation.

1.4 La chaleur d'hydratation

Lors de l'hydratation du ciment, il y a dégagement de chaleur car les réactions chimiques des composants du ciment avec l'eau de gâchage sont exothermiques. La calorimétrie permet de mesurer ce dégagement de chaleur en fonction du temps. Mindess et Young (6) rapportent des valeurs de chaleur d'hydratation des différentes phases pures mesurées soit directement sur les phases pures, soit dans le clinker, soit dans le ciment.

Dans le cas d'un ciment, la chaleur totale dégagée pour une hydratation complète sera la somme des contributions de chaque phase pure constituant ce ciment (corrigée pour la contribution des phases mineures telles la chaux et les sulfates alcalins). Les contributions du C_3S et du C_2S sont faciles à évaluer. Par contre, dans le cas du C_3A , il faut tenir compte de la stoechiométrie des réactions avec le sulfate de calcium, c'est à dire s'il y a formation d'ettringite, de monosulfoaluminate ou d'hydrogrenats. Certaines de ces valeurs de chaleur d'hydratation (4) sont présentées au tableau 1.3.

Tableau 1.3 Enthalpie d'hydratation des phases pures d'un ciment (e/c=0.4 à 21 °C)

Composé	Enthalpie d'hydratation (kJ/kg)						Hydratation complète
	3 jours	7 jours	28 jours	90 jours	1 an	13 ans	
C_3S	-243	-222	-126	-435	-490	-510	-517
β - C_2S	-50	-42	-105	-176	-226	-247	-262
C_3A	-887	-1556	-1377	-1301	-1167	-1356	-1144 ^a ; -1672 ^b
C_4AF	-289	-494	-494	-410	-377	-427	-418

^aRéaction avec le gypse donnant le $C_4AC\bar{S}H_{12}$

^bRéaction avec le gypse donnant l'ettringite

La figure 1.3 illustre de façon schématique l'évolution de la réaction d'hydratation d'un ciment. Celle-ci d'un peut être décomposée en cinq étapes (7). La première étape (A) a lieu lors de la

période du mélange eau-ciment. À ce moment, les sels solubles et une partie du ciment se dissolvent et libèrent des ions tels que: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , OH^- , SiO_x^{n-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, SO_4^{2-} etc.. La dissolution est rapide et exothermique et un pic de flux thermique apparaît. Dès les premières minutes, il y a formation d'un gel de CSH et d'ettringite (*B*). Par la suite, il y a ralentissement de la dissolution des constituants du clinker; c'est le début de la période dormante qui se prolonge durant la période (*B-C*). Le flux thermique diminue sans toutefois devenir nul; l'ettringite continue à se former très lentement. La cause du ralentissement des réactions d'hydratation est complexe, mais il est possible d'attribuer ce phénomène à la formation d'une couche protectrice d'ettringite à la surface des grains de ciment. Le début de la période de prise (*C*) est associé à la précipitation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). La consommation brutale d'ions OH^- par la formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ accélère la dissolution de tous les constituants du clinker. On observe alors une augmentation du flux thermique, plutôt lente car la précipitation de la portlandite est endothermique. La formation d'ettringite est très rapide durant la prise; il y a épuisement progressif du gypse (entre 9 et 15 heures). L'ettringite devient alors source de sulfate pour former avec l'aluminate excédentaire le monosulfoaluminate (équation 1.5); c'est le début de la période de durcissement (*D*). Cette réaction est exothermique et l'on remarque un pic de flux thermique. Ce pic est très marqué pour les ciments riches en C_3A . Enfin, les grains de ciment se recouvrent d'une couche d'hydrate de plus en plus épaisse. Cette couche ralentit la diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle. C'est la période de ralentissement (*E*). Les réactions chimiques se poursuivent néanmoins mais de façon beaucoup plus lente; le flux thermique diminue considérablement.

Le profil du dégagement de chaleur d'une pâte de ciment, d'un mortier ou d'un béton est influencé par plusieurs paramètres dont la composition chimique du ciment (importance relative des différentes phases), sa finesse (plus un ciment est fin plus il s'hydrate rapidement), la forme cristalline des phases, les constituants minéralogiques secondaires, le dosage en ciment, la teneur en eau, l'ajout d'adjuvants, la température initiale du mélange, le mode de malaxage, les conditions de murissement.

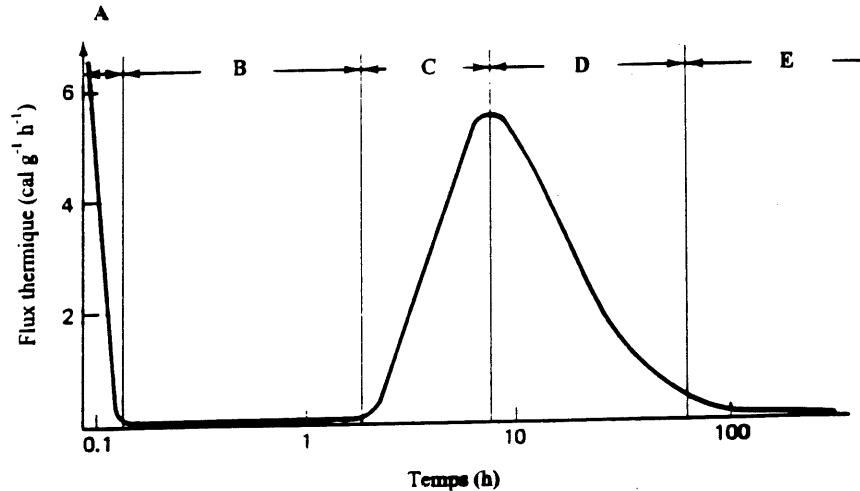
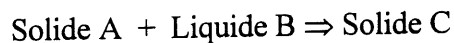


Figure 1.3 Étapes de l'hydratation des ciments portland

1.5 La cinétique d'hydratation du ciment portland

Cette section présente les modèles mathématiques (cinétiques) utilisés pour décrire et prédire les réactions et les processus impliqués dans l'hydratation et le développement de la structure dans un système eau-ciment. La réaction est hétérogène et de forme générale:



Comparativement aux réactions homogènes, les réactions hétérogènes sont souvent complexes à décrire car il y a l'effet de la taille des particules. Dans le cas de l'hydratation des ciments, le caractère polyminéral est un autre facteur compliquant la modélisation mathématique des cinétiques de réaction et leur précision. Pour toutes ces raisons, on se doit de garder à l'esprit que la cinétique observée des réactions hétérogènes dans des systèmes de granulométrie étendue et de minéraux multiples n'est que le reflet de résultats moyens ou combinés de différentes réactions, processus et phénomènes impliqués lors de l'hydratation.

1.5.1 Les mécanismes d'hydratation

La chimie du ciment a suscité un long débat à savoir si l'hydratation du ciment s'effectue de manière topochemique ou en solution. Michaelis (cité par Regourd (8)) fut le premier à proposer un mécanisme topochemique (fig. 1.4a). Lors du premier contact du ciment avec l'eau, il y a passage en solution des ions aluminates, silicates, calcium, hydroxydes, sulfates etc. jusqu'à équilibre. Des produits d'hydratation se forment directement à la surface du grain, ralentissant les réactions d'hydratation subséquentes. Le Chatelier (9), par ailleurs, fut le premier à proposer un mécanisme en solution (fig. 1.4b). Selon ce dernier, lors du contact du ciment avec l'eau, il y a dissolution progressive du grain de ciment; les produits d'hydratation précipitent par la suite à la surface du grain.

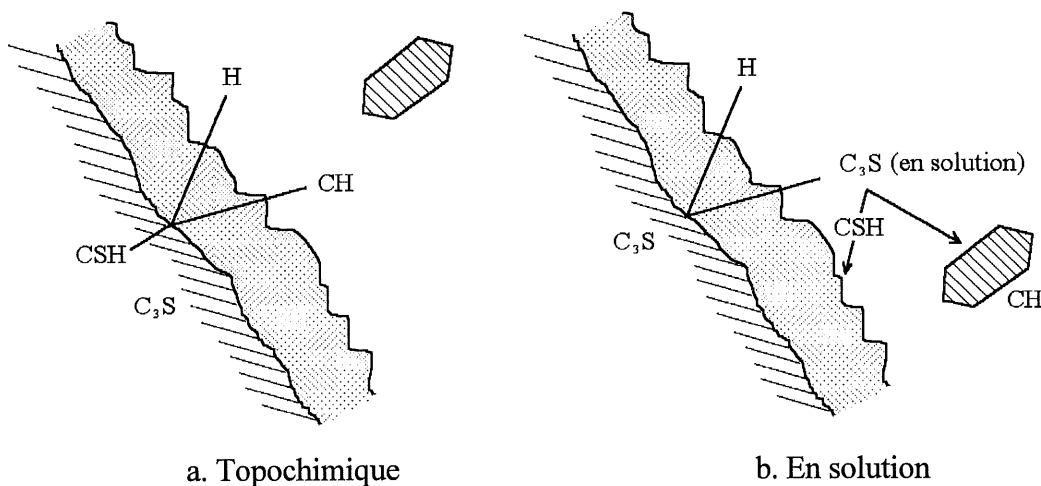


Figure 1.4 Représentation des mécanismes d'hydratation

En réalité, il est plausible de concevoir un mécanisme hybride impliquant à la fois les réactions topochemiques et en solution; le rapport eau/ciment serait alors un facteur déterminant dans le mécanisme d'hydratation. Des études sur l'hydratation du C_3S (10, 11) ont, en effet, permis de démontrer que les deux mécanismes sont impliqués. Les produits formés à l'extérieur de la limite originelle du grain (fig. 1.2) le seraient surtout selon un mécanisme en solution; la grande

disponibilité de l'eau favorise ce mécanisme. Les produits formés à l'intérieur de la limite originelle du grain résulteraient plutôt d'un mécanisme topochimique.

1.5.2 Les modèles cinétiques

La cinétique d'hydratation du ciment peut être abordée selon différentes approches et les modèles cinétiques qui en résultent peuvent se subdiviser en trois classes. On distinguera les modèles qui décrivent des cinétiques globales d'hydratation et les modèles qui décrivent plus spécifiquement les cinétiques d'hydratation de particules. Une troisième classe englobe les modèles de cinétique hybride.

Les modèles de cinétique globale considèrent l'effet de la distribution des tailles de particules et du caractère polyminéral de la réaction de manière implicite. Avec ces modèles, les mécanismes de nucléation et de développement, ainsi que l'effet des changements de concentration des ions dans la phase liquide, peuvent être très bien décrits. L'effet de la finesse du ciment est introduit indirectement à l'aide de facteurs de correction ou de paramètres ajustables.

Les modèles de cinétique des particules (12-16) considèrent explicitement l'effet de la distribution des tailles de particules. On présume dans ce cas que les particules réagissent séparément tout au long du processus d'hydratation. Ce modèle permet de considérer des changements dans les mécanismes qui contrôlent la vitesse pour chaque particule réactive. Pour des particules de tailles différentes, ces changements peuvent survenir à des temps différents.

Les modèles cinétiques hybrides (17-23) sont utilisés pour décrire certaines caractéristiques particulières des cinétiques de particules. L'effet de la distribution de tailles de particules sur la vitesse d'hydratation est évalué, de même que la composition chimique du ciment et l'effet de l'état de l'eau dans la masse réactive. Les effets des interactions entre les particules de ciment

hydratées, c'est-à-dire la formation de la microstructure, sur la vitesse d'hydratation ne sont pas traités explicitement mais peuvent être considérés par l'insertion de facteurs de correction.

Avec l'évolution rapide de la puissance des ordinateurs, il est désormais possible de considérer les interactions entre les particules de ciment hydratées. Une nouvelle classe de cinétiques intégrées fait émergence. Ces modèles sont une tentative permettant de considérer simultanément les aspects chimiques et physiques du processus d'hydratation. Le modèle développé récemment par van Breugel (5) est l'un des plus complets dans ce sens. Il comporte un haut niveau de détail dans la cinétique d'hydratation des particules en fonction de leur taille (distribution normale) et une simulation numérique poussée d'interactions particule-particule et des conséquences (structure) de ces interactions. Un autre modèle très intéressant est celui de Bentz et Garboczi (24, 25). Ce modèle simule le développement de la microstructure lors de l'hydratation à l'aide d'algorithmes.

Dans les pages qui suivent, nous nous intéresserons particulièrement aux représentations de cinétiques globales, puisque l'approche thermodynamique ou calorimétrique de l'hydratation ne nous renseigne pas sur les aspects structuraux.

1.5.3 Revue des modèles de cinétique globale d'hydratation

Deux types d'équations de vitesse ont été élaborés pour décrire la cinétique globale d'hydratation du ciment. La première classe regroupe les équations qui décrivent les mécanismes de nucléation; dans la seconde, la vitesse globale d'hydratation est explicitement reliée aux changements de concentration d'ions dans la phase liquide d'un système.

Parmi les approches élaborées pour les phénomènes de nucléation, l'équation d'Avrami-Erofeev (26, 27) décrit les processus de nucléation dans des systèmes isothermes:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-(k_a \cdot t)^n) \quad [1.8]$$

où $\alpha(t)$ est le degré d'avancement au temps t tel que défini à la section 2.3.1, et k_a et n sont des constantes obtenues expérimentalement. Cette équation décrit la formation de gel de CSH autour d'une particule de C_3S à la fin de la période dormante; elle génère une courbe de forme sigmoïde. L'équation d'Avrami-Erofeev fut utilisée comme base pour la simulation du dégagement de chaleur dans des structures durcissantes.

L'équation de Tenoutasse (28) est une autre équation cinétique de germination similaire à la précédente; elle adopte la forme:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-(k_a \cdot t)) \quad [1.9]$$

L'équation de Prout-Tompkins (29) est une autre fonction sigmoïdale.

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = k \cdot t + C \quad [1.10]$$

où k et C sont des constantes. Cette équation est basée sur le fait qu'il y a nucléation sous forme de branchement. Il en résulte donc une augmentation rapide du nombre de sites de croissance avec le temps.

Dans la catégorie des descriptions de cinétiques globales, l'équation de Vollet (30) fut utilisée pour décrire l'hydratation du C_3S .

$$J_\alpha - J_t = (J_\alpha - J_t) \cdot \exp\left(\frac{-k^n \cdot t^n}{n}\right) \quad [1.11]$$

où J_t et J_α sont respectivement la valeur de l'intensité du rayonnement X (small angle X-ray scattering, SAXS) au temps t et la valeur extrapolée correspondant à l'asymptote supérieure. Le paramètre n est fonction de la transformation de phase d'un système donné; k est une constante empirique. De bonnes corrélations entre les données expérimentales et cette équation ont été obtenues pour $n=2$ et Vollet a conclu que le développement du gel est contrôlé par diffusion.

Dans la catégorie des équations qui tiennent compte plus explicitement de l'hydratation à l'interface solide-liquide, l'équation de Greenberg et Chang (31) fut utilisée pour décrire l'hydratation du C_3S . Ces auteurs ont proposé une équation avec des concentrations de C_3S anhydre et dissous à l'extérieur de la couche de produit.

$$\frac{-d(C_3S)}{dt} = k_1 \cdot O - k_2(C_3S)_d \cdot O \quad [1.12]$$

où (C_3S) est la concentration de C_3S anhydre. $(C_3S)_d$ est la concentration de C_3S qui a réagi (dissous), O est un paramètre relié à la surface des réactifs, k_1 , k_2 sont des constantes de réaction. Les résultats obtenus avec cette équation ne correspondent pas toujours avec les données expérimentales.

Une équation similaire à celle de Greenberg et Chang fut développée par Brunauer (32):

$$\frac{-d(C_3S)}{dt} = k \cdot O - ((C_3S)_s - (C_3S)_d) \quad [1.13]$$

où $(C_3S)_s$ est la concentration de C_3S anhydre. k est un paramètre proportionnel au coefficient de diffusion. Cependant, cette équation ne correspond pas encore aux données expérimentales. Il fut alors conclu que l'on devait tenir compte de l'épaisseur de la couche de produit autour du noyau anhydre où la diffusion prend place.

Brunauer proposa une autre équation pour décrire l'hydratation de particules de C_3S sous agitation constante (dans des systèmes riches en eau):

$$\frac{-d(C_3S)_s}{dt} = k \cdot (C_3S)^{\frac{2}{3}} \quad [1.14]$$

où (C_3S) est la concentration de C_3S et k est la constante de vitesse. Cette équation s'avéra en assez bon accord avec les données expérimentales obtenues avec ces systèmes. Une des raisons expliquant cette bonne corrélation avec les données expérimentales peut être que la couche hydratée est continuellement enlevée de la surface du grain anhydre. La diffusion à travers la couche externe de produit, d'où un changement dans le mécanisme déterminant la vitesse de réaction, n'existera pas dans ce cas.

1.5.4 Observations

Lors de l'application de la cinétique globale, la distribution de la taille des particules et les interactions entre les particules ne sont pas explicitement prises en compte. La comparaison de valeurs théoriques obtenues avec des données expérimentales peut alors mener en une interprétation trompeuse concernant le mécanisme d'hydratation. La distribution granulométrique est partiellement responsable de l'inexactitude attribuée à l'équation de diffusion de Vollet.

Un second point important concerne le fait que les cinétiques globales ne tiennent pas compte explicitement du changement de mécanisme d'hydratation déterminant la vitesse globale de réaction; de plus, l'effet des interactions entre les particules n'est pas considéré.

En ce qui concerne les équations cinétiques dans lesquelles on considère les concentrations ioniques à l'interface solide-liquide, la concentration à la surface du noyau anhydre de la particule réactive peut être très différente de la concentration dans la phase liquide. En d'autres

mots, c'est le gradient de concentration dans la couche de produit (gel CSH), et non la concentration générale dans la phase liquide qui doit être considérée. Ignorer ce fait peut résulter en de mauvaises interprétations des mécanismes d'hydratation.

Même si les équations cinétiques globales ne tiennent pas compte de plusieurs paramètres spécifiques, elles demeurent néanmoins utiles à des fins de prédiction, et pour comparer l'effet de diverses variables (E/C, adjuvants etc..) sur la cinétique d'hydratation des matériaux hydrauliques.

1.6 Fonctions de maturité

La notion de maturité développée par Carino (2) permet de décrire les propriétés d'un béton en fonction de son âge équivalent quelque soit son âge réel. Il est également possible d'utiliser la méthode de maturité pour estimer le degré d'avancement des réactions d'hydratation d'un ciment. En mesurant la température et le flux thermique en fonction du temps, il est possible de développer un indice qui tient compte simultanément du temps et de la température d'hydratation sur l'avancement de la réaction. La notion de maturité révèle que, pour des conditions de murissement identiques, et pour des échantillons de ciment semblables, on devrait observer des dégagements de chaleur comparables, s'ils ont des valeurs égales d'indice de maturité. La méthode de maturité a été largement utilisée par Laplante (33) pour décrire les propriétés mécaniques de bétons en fonction de l'âge.

En 1977, Freniesleben et Pedersen (34) ont présenté une fonction permettant de compiler un indice de maturité. Cette fonction transforme les données de température d'hydratation du ciment en fonction du temps, en âge équivalent de murissement à une température de référence. L'âge équivalent, t_e , est défini selon l'équation:

$$t_e = \sum_0^t e^{-\frac{E}{R}(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_r})} \Delta t \quad [1.15]$$

où t_e est l'âge équivalent à la température de référence de mûrissement, E est l'énergie d'activation (J/mol), R est la constante universelle des gaz (8.314 J/K-mol), T_a (K) est la température moyenne absolue du ciment mesurée durant un intervalle de temps Δt lors de l'hydratation, T_r (K) est la température d'hydratation de référence. Le concept d'énergie d'activation découle de l'équation d'Arrhénius [1.16] qui décrit l'effet de la température sur des systèmes chimiques homogènes subissant une réaction simple.

$$k = A e^{\frac{-E}{RT}} \quad [1.16]$$

où k est la constante de vitesse ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$), A est le facteur de fréquence ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$), R est la constante des gaz ($8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) et T est la température absolue (K). Le ciment est un système multiphasique et le processus d'hydratation du ciment ne peut être considéré comme une réaction simple. Puisque des cinétiques de réaction homogène ne peuvent être appliquées, l'énergie d'activation obtenue à partir des courbes de dégagement de chaleur n'a pas la même signification que celle conçue originalement par Arrhénius; un terme mieux approprié serait l'énergie d'activation apparente.

1.7 Aspects relatifs à la présente étude

Notre travail est centré sur l'utilisation de données calorimétriques pour décrire les cinétiques d'hydratation de ciments dans des pâtes et l'évaluation d'une énergie d'activation apparente de la réaction globale d'hydratation dans ces systèmes. Nous ferons donc appel à diverses fonctions analytiques (globales) pour reproduire les données thermochimiques expérimentales et nous tenterons d'en extraire des constantes de vitesse (apparentes) globales selon différentes approches. Nous appliquerons également le concept de l'énergie d'activation à ces constantes.

CHAPITRE 2

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

2.1 Matériaux

Deux ciments T-10 et un ciment hautement résistant aux sulfates (HSR) ont été utilisés dans cette étude. Les compositions chimiques élémentaires de ces ciments déterminées par fluorescence X sont présentées au tableau 2.1. Les résultats des analyses thermogravimétriques des ciments sont présentés aux figures 2.1 à 2.3. Les variations de poids observées pour plusieurs écarts de températures ainsi que leur interprétation sont présentées au tableau 2.2. Les compositions minéralogiques des ciments calculées à l'aide de la formule de Bogue (4) (corrigé pour le filler calcaire, la chaux hydratée, les sulfates alcalins et le sulfate de calcium) sont présentées au tableau 2.3. On a utilisé comme adjuvants chimiques un superplastifiant du type polyméla mine sulfonate (PMS) (fig.2.4) d'une qualité commerciale et du chlorure de potassium. Quelques données physico-chimiques relatives au superplastifiant sont présentées au tableau 2.4.

Tableau 2.1 Analyse chimique élémentaire des ciments

Oxyde	Ciment T-10, A (%)	Ciment T-10, B (%)	Ciment HSR (%)
SiO ₂	20,22	22,27	20,59
Al ₂ O ₃	3,97	3,42	3,11
TiO ₂	0,18	0,13	0,18
P ₂ O ₅	-	0,52	0,12
Fe ₂ O ₃	2,92	2,27	5,07
CaO	60,88	64,07	62,04
MgO	4,72	2,42	0,04
Na ₂ O	0,15	0,12	0,17
K ₂ O	0,58	0,54	0,53
SO ₃	2,77	3,62	2,87
Perte au feu	2,80	2,80	1,60

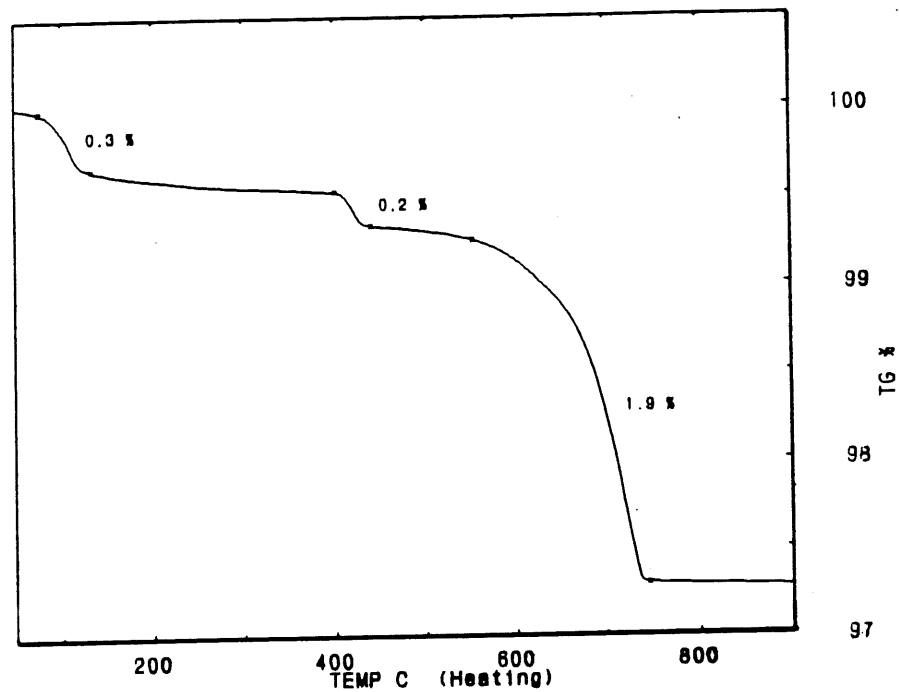


Figure 2.1 Thermogramme ATG du ciment T-10, A

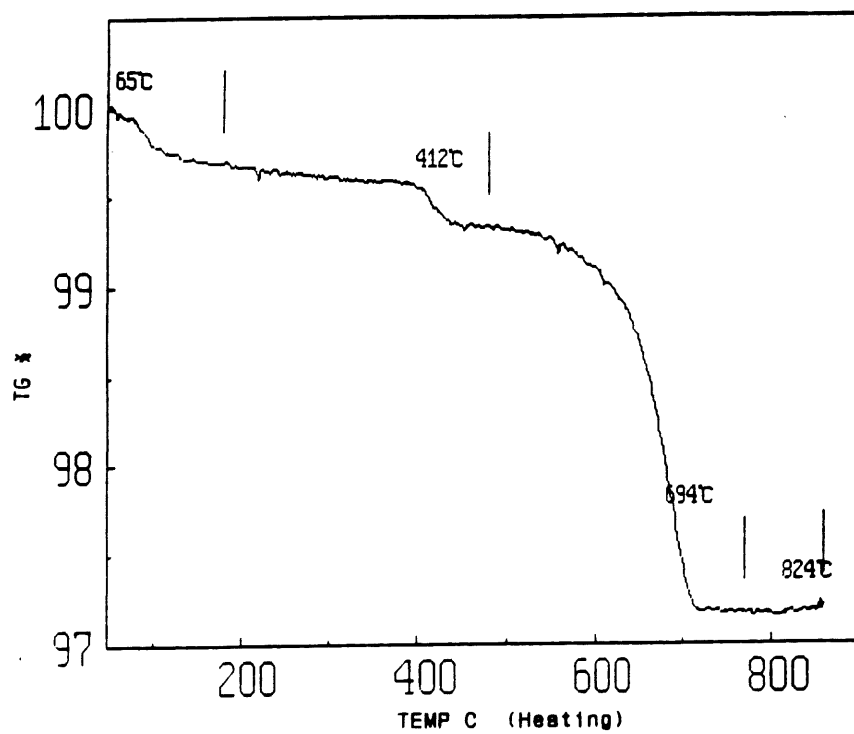


Figure 2.2 Thermogramme ATG du ciment T-10, B

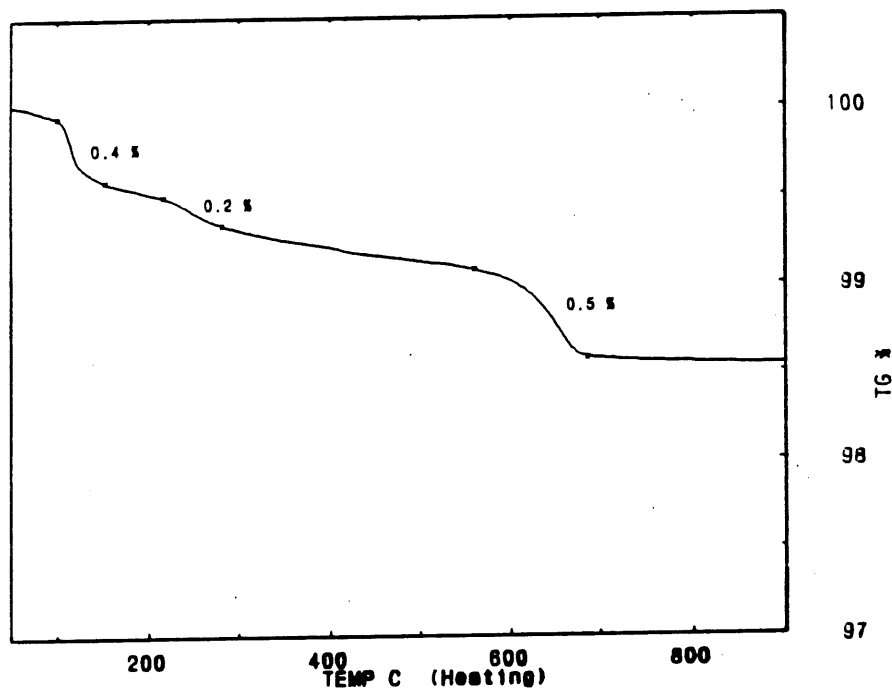


Figure 2.3 Thermogramme ATG du ciment HSR

Tableau 2.2 Résultats des mesures ATG

Type de ciment	Température (°C)	Variation de poids (%)	Interprétation
Ciment T-10, A	77-130	-0,3	Eau du gypse, etc.
	402-440	-0,2	Eau de la chaux
	552-744	-1,9	CO ₂ des carbonates
Ciment T-10, B	50-180	-0,3	Eau du gypse, etc.
	180-480	-0,35	Eau de la chaux
	480-770	-2,17	CO ₂ des carbonates
Ciment HSR	101-151	-0,4	Eau du gypse, etc.
	214-278	-0,2	-
	558-683	-0,5	CO ₂ des carbonates

Tableau 2.3 Composition des phases minéralogiques des ciments

Phase	Ciment T-10, A %	Ciment T-10, B %	Ciment HSR %
C ₃ S	45,0	41,1	56,5*
C ₂ S	24,0	33,9	16,5*
C ₃ A	5,6	5,2	3,0*
C ₄ AF	8,9	6,9	18,0*
CaSO ₄	3,5	5,1	3,7
CaCO ₃	4,1	4,8	1,1

* Valeurs fournies par Énergie Atomique du Canada.

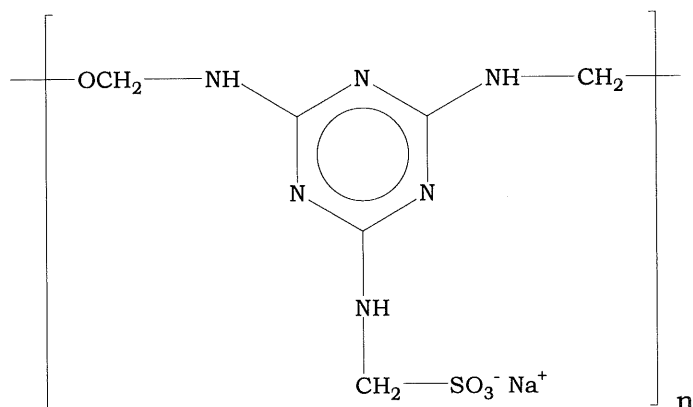


Figure 2.4 Monomère du polyméline sulfonate (PMS)

Tableau 2.4 Données physico-chimiques relatives au PMS utilisé

Viscosité (25 °C)	20 cP
% solide	34,6
pH	8,5
Contre-ion	Na

Les expériences furent effectuées sur les systèmes suivant:

- Ciment T-10, E/C = 0,40
- Ciment T-10, E/C = 0,35
- Ciment HSR, E/C = 0,30
- Ciment HSR, E/C = 0,35
- Ciment HSR, E/C = 0,35 + 0,15% PMS
- Ciment HSR, E/C = 0,35 + 1,0% KCl

Le ciment est ajouté à l'eau dans laquelle on a préalablement dissous les adjuvants (superplastifiant, KCl). La pâte fut mélangée manuellement pendant une minute et ensuite avec un mélangeur à haute vitesse (Braun) pendant 2.5 minutes. Pendant ces opérations, le mélange fut maintenu à la température initiale de maturation désirée à l'aide d'un bain thermostaté. Pour chaque système, les thermogrammes furent enregistrés pendant une période approximative de 24 heures, à 5 températures initiales entre 10 et 40 °C.

2.2 Méthodes

Les méthodes calorimétriques sont en principe relativement simples à réaliser, elle permettent d'étudier les premières heures (0-48 heures) de l'hydratation dans les échantillons étudiés. Deux techniques calorimétriques ont été exploitées pour évaluer le dégagement de chaleur: les techniques adiabatique et isotherme. La majeure partie des résultats présentés et interprétés ici ont été obtenus par calorimétrie adiabatique.

2.2.1 La calorimétrie adiabatique

La calorimétrie adiabatique permet de suivre le dégagement de chaleur à l'intérieur d'un échantillon de pâte de ciment, mortier ou de béton sans fuites thermiques vers l'extérieur. Le

matériau est placé dans un contenant isolant, lui-même mis dans une enceinte dont la température est constamment ajustée à celle qui existe au même moment au milieu de l'échantillon. Cette méthode fournit des résultats précis à condition que les fuites thermiques soient bien minimisées.

Il existe plusieurs types de calorimètres adiabatiques. Celui que nous utilisons est fabriqué par la compagnie SODEV, il comprend un contrôle de température et un système de rétroaction. Le montage du calorimètre adiabatique est illustré à la figure 2.5. Une bouteille de polypropylène (A) contenant l'échantillon (110g) est introduite dans un Dewar (B) contenant 100g d'eau à la température désirée. Une sonde de température (thermistance linéarisée) recouverte d'un tube de cuivre plein d'eau (C) est insérée dans le coulis. Le Dewar est fermé hermétiquement puis complètement immergé dans un bain (D) contenant un mélange éthylène glycol-eau 1:10. Ce bain est préalablement thermorégulé à la température désirée. Grâce à un système de rétroaction à réponse rapide (SODEV), la température du bain d'immersion est continuellement ajustée à la température du coulis de ciment. L'échange thermique entre l'intérieur et l'extérieur du Dewar est ainsi minimisé. La température du coulis est lue à chaque minute et est enregistrée par un système d'acquisition de données.

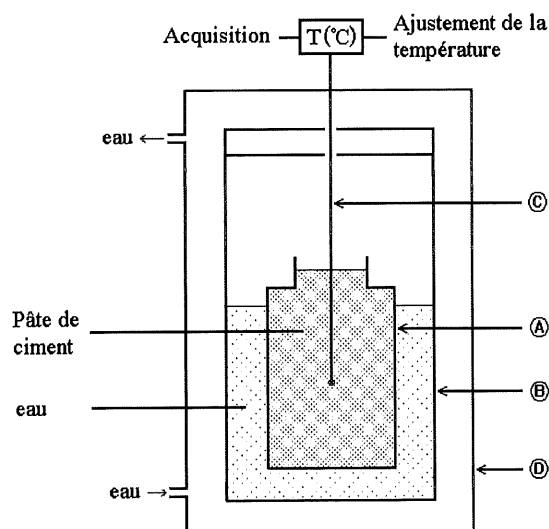
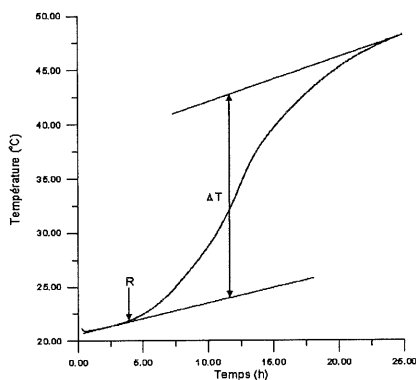


Figure 2.5 Le calorimètre adiabatique

La forme typique d'un thermogramme en mode adiabatique (35), soit les variations de la température en fonction du temps et sa dérivée (flux thermique), sont illustrées à la figure 2.6a, b. Divers paramètres pertinents peuvent être extraits des ces courbes; le temps de retard ("R"; fig. 2.6a) est déterminé à la fin de la période dormante; le temps au flux maximum ("M"; fig. 2.6b) est déterminé lorsque le flux thermique atteint un maximum ("W"; fig. 2.6b); la variation de température (" ΔT "; fig. 2.6a) est déterminée à l'aide de régressions linéaires sur les portions de courbes au début et à la fin de la période de mesure.

a)



b)

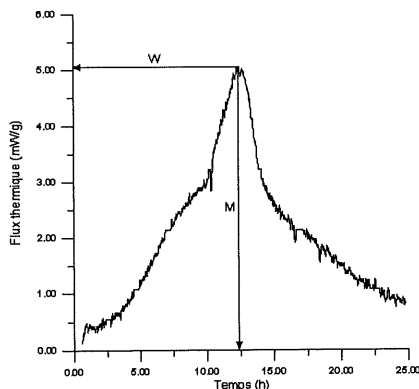


Figure 2.6 Exemples de thermogrammes obtenus en calorimétrie adiabatique a): température en fonction du temps. b): flux thermique

La mesure de la chaleur de manière adiabatique (4) est la méthode la plus commode pour obtenir une courbe continue de la chaleur d'hydratation. Les courbes d'hydratation adiabatiques sont le point de départ pour le calcul de l'évolution de la température dans les structures durcissantes. Il est rare cependant que cette méthode corresponde à la réalité car si un ouvrage est peu massif, les pertes de chaleur sont importantes, et si un ouvrage est massif, on cherchera à évacuer la chaleur le plus vite possible. Le type de calorimètre utilisé (35) permet de limiter la montée en température en augmentant la capacité calorifique de la cellule (plus celle-ci est élevée, plus l'augmentation de la température sera faible. Cette approche permet de réaliser des essais dans des conditions intermédiaires entre la condition adiabatique pure (ouvrage massif) et la condition isotherme pure (ouvrage très léger).

La calorimétrie adiabatique permet aussi de caractériser l'hydratation, car la chaleur dégagée par un ciment se développe différemment en présence d'adjuvants. Pour l'interprétation des résultats en terme de mécanisme d'hydratation, un des inconvénients majeur de la calorimétrie adiabatique est l'influence de la variation de la température de maturation sur la vitesse d'hydratation.

2.2.2 La calorimétrie isotherme

La calorimétrie isotherme (36) permet de suivre le dégagement de chaleur d'un matériau à température fixe. Le matériau est placé dans une double enceinte de sorte que l'enceinte extérieure est maintenue à une température constante. La chaleur dégagée à l'intérieur de l'éprouvette provoque un très faible échauffement de l'enceinte interne. Il y a donc échange de chaleur entre les deux enceintes. Cet échange de chaleur est mesuré de différentes manières. Il est possible ainsi de produire une courbe continue de la chaleur d'hydratation en fonction du temps. Cette méthode permet d'éviter l'effet d'une augmentation de la température de l'échantillon sur la vitesse d'hydratation.

Le calorimètre isotherme généralement utilisé est le calorimètre à conduction. L'enceinte extérieure est constituée d'un bloc métallique maintenu à température constante. L'échantillon est contenu dans un récipient en contact thermique avec l'enceinte par l'intermédiaire d'une thermopile. Ces éléments thermoélectriques interposés entre les deux enceintes fournissent une force électromotrice proportionnelle à la différence de température. Généralement, ce type de calorimètre permet uniquement d'étudier des échantillons de faible masse (quelques grammes).

Dans le cadre de ce projet, un nouveau type de calorimètre a été développé. Ses principales caractéristiques sont qu'il permet d'utiliser des échantillons d'environ 125g et qu'il est basé sur un échange de chaleur plutôt qu'une thermopile. Un schéma de ce calorimètre est présenté à la figure 2.7.

La cellule est constituée d'un tube de polyéthylène (A) (seringue jetable de 60 cc). L'échangeur de chaleur est constitué d'un tube de cuivre mince de 1/8 de pouce (B) introduit au centre de la cellule et un mélangeur (C) est ensuite glissé dans le tube de cuivre. Ce mélangeur induit des turbulences dans l'eau, favorisant ainsi un meilleur échange thermique. La pâte de ciment (125g) est coulée dans l'espace annulaire entre l'échangeur et la paroi interne de la seringue. La cellule est introduite dans une enceinte thermorégulée (D) par un contrôle de température (SODEV) préalablement calibré à l'aide d'une résistance au platine. Une mince couche d'air entre la cellule et l'enceinte thermostatée assure l'isolation thermique. L'échangeur est relié en parallèle au circuit primaire thermostaté. Deux thermistances sont introduites respectivement à l'entrée et à la sortie de l'échangeur. Une pompe péristaltique à débit constant (10 ml/min) permet de faire circuler l'eau dans l'échangeur; l'eau est ensuite retournée au système primaire pour être thermorégulée. Une valve à la base du circuit parallèle permet de couper le débit dans l'échangeur sans arrêter le circuit primaire, ceci permet de changer l'échantillon sans affecter la stabilisation du circuit primaire de thermorégulation.

La chaleur dégagée à l'intérieur de l'éprouvette provoque un très faible échauffement de l'eau passant dans l'échangeur. Les thermistances sont reliées à un système de détection thermique qui mesure la différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie de l'échangeur. La différence de température est enregistrée à chaque minute par un système d'acquisition de données pendant 72 heures. De plus, le débit de la pompe péristaltique est contrôlé périodiquement. De ces données, il est possible ensuite de calculer la courbe de la vitesse d'hydratation (W/g) en fonction du temps et son intégrale équivalant à la chaleur d'hydratation (J/g). L'étalonnage de l'appareil est effectuée par effet Joules dans une résistance chauffante insérée dans l'éprouvette tel que présenté à la section suivante.

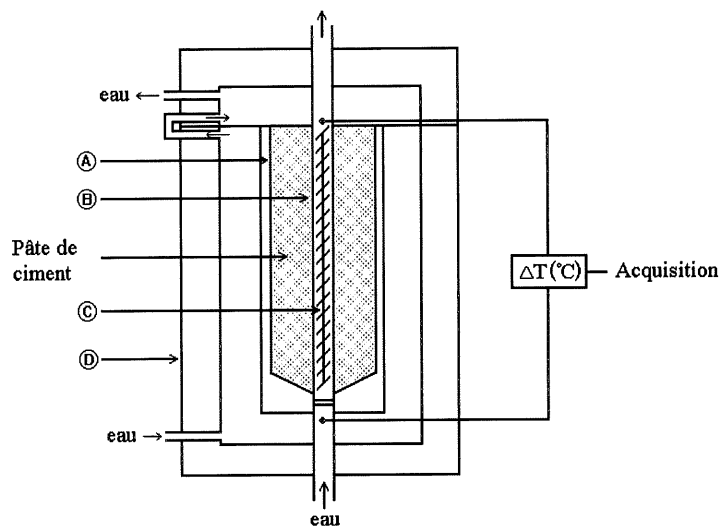


Figure 2.7 Le calorimètre isotherme

2.3 Calculs

Cette section présente les calculs relatifs aux dégagements de chaleur obtenus de façon adiabatique et isotherme. Par la suite, les méthodes de calcul de la vitesse d'hydratation et du dégagement de chaleur sont expliquées. Enfin, les calculs relatifs à la détermination de l'énergie d'activation sont présentés.

2.3.1 Calculs relatifs au dégagement de chaleur obtenu en calorimétrie adiabatique

Pour un système adiabatique, on mesure expérimentalement une élévation de température. Connaissant la capacité calorifique du système et sa variation au cours de l'hydratation, la quantité de chaleur dégagée (Q) peut donc être déduite des courbes calorimétriques. La mesure du dégagement de chaleur donne un indice du degré d'avancement des réactions d'hydratation du ciment.

Le flux thermique (W) est la dérivée de la courbe $Q(t)$ du dégagement de chaleur en fonction du temps. Si l'enthalpie des réactions en jeu est connue, le flux thermique définit quantitativement la vitesse globale de ces réactions. Il est assumé, pour la suite, que le flux thermique observé peut être identifié à la vitesse de réaction globale d'hydratation. La calorimétrie devient donc une méthode simple et directe pour l'évaluation de la cinétique d'hydratation d'un ciment. De façon à transformer les données de température en chaleur dégagée (Q), la capacité calorifique totale du système ($C_{p \text{ total}}$) doit être connue:

$$Q = C_{p \text{ total}} \Delta T \quad [2.1]$$

où ΔT est la différence entre la température initiale et la température mesurée. La valeur du $C_{p \text{ total}}$ comporte deux composantes.

$$C_{p \text{ total}} = C_{p \text{ calo}} + C_{p \text{ échantillon}} \quad [2.2]$$

$C_{p \text{ calo}}$ est la contribution du calorimètre (Dewar, bouteille, sonde thermique, etc.) au $C_{p \text{ total}}$ et est déterminée par étalonnage. Dans la présente étude, sa valeur est de 530 J K^{-1} . Le $C_{p \text{ échantillon}}$ est calculé à partir de la chaleur spécifique (capacité calorifique par gramme (c_p)) de chacun des matériaux du coulis (ciment, eau, additifs, etc..) et de leurs masses (M); les masses sont

exprimées en g, sauf mention contraire.

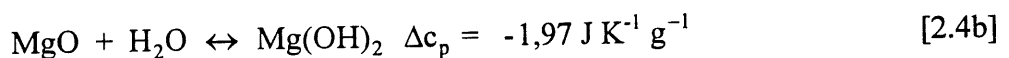
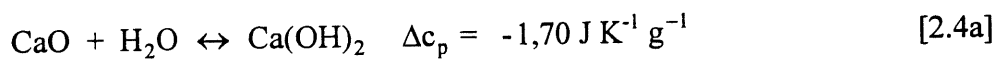
$$C_p \text{ échantillon} = c_p \text{ ciment} \times M_{\text{ciment}} + c_p \text{ eau} \times M_{\text{eau}} + c_p \text{ additif} \times M_{\text{additif}} \quad [2.3]$$

Les paramètres suivants sont utilisés pour le calcul:

$c_p \text{ ciment}$:	$0,75 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$
$c_p \text{ eau}$:	$4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$
$c_p \text{ additif}$:	$0,7 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$

Un problème particulier survient dans les systèmes réactifs tels ceux étudiés ici: la capacité calorifique de l'échantillon varie en fonction du degré d'hydratation, et un terme de correction ($C_p \text{ correction}$) doit être additionné à l'équation [2.3]. Ce terme de correction est calculé en considérant que lorsque le ciment et l'eau réagissent ensemble, la capacité calorifique totale diminue. Pour effectuer la correction de façon simple, nous considérons que le ciment ayant réagi a la même capacité calorifique ($0,75 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$) que le ciment qui n'a pas réagi. Le changement de la capacité calorifique après hydratation est complètement attribué à l'eau maintenant liée.

Par analogie avec l'hydratation de l'oxyde de calcium et de magnésium, il est possible d'estimer le changement de la capacité calorifique de l'eau lors de l'hydratation. Les réactions [2.4] décrivent l'hydratation des ces oxydes. Les variations de la capacité calorifique de l'eau non liée et liée lors de l'hydratation des oxydes sont aussi exprimées. Sans induire une grosse erreur, il est donc possible d'estimer la valeur de la correction à $-2,0 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.



Le terme $C_{p \text{ correction}}$ est alors calculé de la façon suivante:

$$C_{p \text{ correction}} = -2,0 \times M_{\text{eau liée}}(t) \quad [2.5]$$

La masse d'eau liée est fonction du temps: à $t=0$, elle est de zéro, et au temps infini (hydratation complète), elle est calculée (5) à partir de la masse de chacun des constituants minéralogiques du ciment utilisé dans l'échantillon par l'équation [2.6]:

$$M_{\text{eau liée}}(\infty) = 0,187 M_{C_3S} + 0,158 M_{C_2S} + 0,665 M_{C_3A} + 0,213 M_{C_4AF} \\ + 0,321 M_{CaO} + 0,447 M_{MgO} \quad [2.6]$$

À tout moment de la réaction, la masse d'eau liée peut être calculée par l'équation [2.7]

$$M_{\text{eau liée}}(t) = M_{\text{eau liée}}(\infty) Q/Q_{\text{max}} \quad [2.7]$$

La valeur de Q_{max} est obtenue (5) à partir des données de la chaleur d'hydratation de chacun des constituants du ciment et de leur masse, suivant l'équation suivante [2.8]:

$$Q_{\text{max}}(J) = 517 M_{C_3S} + 262 M_{C_2S} + 1144 M_{C_3A} + 418 M_{C_4AF} \\ + 1166 M_{CaO} + 850 M_{MgO} \quad [2.8]$$

Q est calculé par un processus itératif, lequel néglige le terme correctif au départ. Dans la plupart des cas, le terme $C_{p \text{ correction}}$ représente en fait un faible pourcentage de la capacité calorifique totale.

Il est ensuite possible d'exprimer le degré d'avancement des réactions d'hydratation en fonction du temps. Le degré d'avancement peut se définir comme:

$$\alpha(t) = \frac{\text{Quantité de ciment hydraté}}{\text{Quantité totale de ciment}} \quad [2.9]$$

Dans la présente étude, nous mesurons le dégagement de chaleur en fonction du temps. Il est donc possible de définir le degré d'avancement en fonction du temps tel que:

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\max}} \quad [2.10]$$

où $Q(t)$ est la chaleur dégagée au temps t , Q_{\max} est la chaleur totale dégagée après hydratation complète du ciment, calculée selon l'équation [2.8]. Les courbes de vitesse d'hydratation (flux thermique) sont obtenues par différentiation des courbes de dégagement de chaleur en fonction du temps, en appliquant une méthode de dérivation numérique (37). Cette méthode utilise des algorithmes simples et elle est suffisamment rapide pour être utilisée en temps réel sur les points expérimentaux.

2.3.2 Calculs relatifs à la vitesse d'hydratation obtenue en calorimétrie isotherme

En calorimétrie isotherme, la mesure expérimentale est un changement de température du liquide échangeur (ΔT) en fonction du temps. Connaissant le débit (D) et la chaleur spécifique volumique ($c_{p,v}$) du liquide échangeur, le flux thermique (P) généré par unité de masse d'échantillon (w) peut être calculé tel que:

$$P = \frac{c_{p,v} \cdot D \cdot \Delta T}{w \cdot R_e} \quad [2.11]$$

Pour obtenir un flux thermique réel, il faut introduire un facteur de correction, R_e , le rendement de l'échange thermique; ce facteur est déterminé par étalonnage tel que détaillé dans la section suivante. La chaleur d'hydratation est déterminée en intégrant le flux thermique expérimental à chaque minute. Étant donné que la méthode utilisée ne permet pas d'obtenir des mesures de flux thermique durant les premières minutes de la réaction à cause du temps requis pour le mélange (le remplissage de la cellule et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique), nous avons extrapolé les courbes à $t=0$ à l'aide d'une fonction complexe [2.12].

$$y = ax + bx^{1.5} + cx^2 \ln x + dx^{2.5} \quad [2.12]$$

2.3.3 La calibration du calorimètre isotherme

La calibration du calorimètre a été effectuée par effet Joule. La méthode consiste à appliquer une différence de potentiel aux bornes d'une résistance insérée dans la pâte hydratée et à mesurer le courant. Le flux thermique d'étalonnage ainsi dégagé par la résistance peut être calculé tel que:

$$P_E = V \cdot I \quad [2.13]$$

où P_E est la chaleur fournie au système par seconde (J), V est le voltage (volt) et I est le courant (ampère). La réponse du calorimètre à ce flux thermique constant est illustrée à la figure 2.8. Sur cette figure, le voltage représente le débalancement du pont servant à mesurer la différence de température du liquide à l'entrée et à la sortie de l'échangeur dans la cellule. Lorsque le système a atteint l'équilibre, la variation de voltage est notée, et elle est convertie en variation de température ΔT . En combinant cette valeur avec le débit et la chaleur spécifique volumique du liquide échangeur, la quantité de chaleur réelle (P_r) absorbée par le liquide échangeur par unité de temps peut être calculée:

$$P_r = C_{p,v} \cdot D \cdot \Delta T \quad [2.14]$$

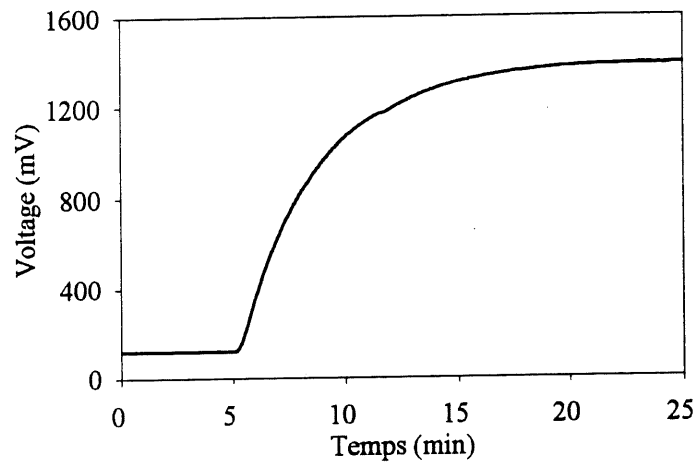


Figure 2.8 Calibration du calorimètre par effet Joule

Le rendement de l'échangeur peut être calculé selon:

$$R = P_r / P_e \quad [2.15]$$

Les tableaux 2.5 et 2.6 résument respectivement les lectures et les résultats de la calibration. La sensibilité de la détection thermique est calculée pour une température fixée par le contrôle de température. Le contrôle de température a été préalablement calibré à l'aide d'une résistance au platine; la relation entre la résistance ohmique de cette dernière et la température est bien connue (38). Les deux thermistances reliées à la détection thermique se comportent selon la relation (38, 39):

$$R(\Omega) = R(\Omega)_0 e^{-T/b} \quad [2.16]$$

Où $R(\Omega)$ est la résistance en ohm, $R(\Omega)_0$ est la résistance à 0 °C (95,661 kΩ), b est une constante (18,877) et T est la température (°C). Une fois trouvée la valeur des résistances correspondant aux températures désirées, la calibration de la détection thermique s'effectue à l'aide de résistances. L'équation correspondant à la sensibilité de la détection thermique est:

$$S = a + b \cdot T^2 \cdot \ln T \quad [2.17]$$

où S est la sensibilité (volt / °C), a et b sont des paramètres ajustables ($3,160$, $-7,209 \cdot 10^{-5}$) et T est la température de maturation (°C). La sensibilité de la détection thermique permet de transformer la variation de voltage max. en variation de température max. du liquide échangeur.

Tableau 2.5 Données recueillies lors de la calibration par effet Joule du calorimètre isotherme

No.	Débit (ml/min.)	Température (°C)	Détection (V)	Voltage (V)	Courant (mA)
1	10,14	15,0	1,8304	5,380	156,56
2	10,03	25,0	1,6679	5,317	149,75
3	9,92	35,0	1,7220	5,343	157,87
4 ¹	10,08	15,0	1,4900	5,355	155,93
5	19,76	15,0	1,0308	5,354	155,97

¹Le mélangeur a été enlevé

Tableau 2.6 Capacité de récupération de chaleur du calorimètre isotherme

No.	Sensibilité (V/°C)	Énergie fournie (J/min.)	Énergie récupérée (J/min.)	R _e (%)
1	3,115	5054	2491	49,3
2	3,015	4777	2321	48,6
3	2,846	5061	2510	49,6
4 ¹	3,115	5010	2016	40,2
5	3,115	5010	2734	54,6

¹Le mélangeur a été enlevé

2.3.4 Calcul de l'énergie d'activation

Les cinétiques d'hydratation utilisées dans ce travail décrivent la vitesse de réaction en terme d'équations de vitesse dépendantes du temps et de la chaleur dégagée. Ces équations sont aussi dépendantes de la température d'hydratation des échantillons. L'équation d'Arrhénius permet de calculer l'influence de la température sur la vitesse de réaction, par exemple selon la relation 2.18 laquelle est une forme modifiée de l'équation 1.9.

$$\ln k = a - \frac{E}{RT} \quad [2.18]$$

Un graphique des valeurs de $\ln k$ en fonction de $1/T$ donnera, selon l'équation [2.18] une droite dont la pente est égale à $-E/R$. Par la suite, il est facile de calculer l'énergie d'activation en isolant E . La valeur du facteur pré-exponentiel " a " correspond à la valeur de l'ordonnée à l'origine. Il est important de connaître avec précision cette valeur pour être en mesure de recalculer les courbes de dégagement de chaleur à partir de l'énergie d'activation.

L'hydratation du ciment portland est due à un ensemble de réactions ayant chacun sa propre cinétique. La mesure expérimentale de la chaleur représente la cinétique globale de ces réactions. Les valeurs d'énergie d'activation seront donc des valeurs apparentes et globales.

Pour déterminer les énergies d'activation, nous allons utiliser soit des constantes de vitesse issues de modélisations mathématiques des courbes de dégagement de chaleur, soit directement les vitesses d'hydratation expérimentales. Ces dernières peuvent être utilisées au même titre que les constantes de vitesse pour déterminer une énergie d'activation (40).

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les thermogrammes d'hydratation de trois ciments obtenus par calorimétrie adiabatique aux différentes températures initiales d'hydratation et dans différentes conditions expérimentales (différents rapport eau/ciment, présence d'électrolyte, de superplastifiant). Nous présentons par la suite les thermogrammes obtenus par calorimétrie isotherme pour un ciment, l'objectif étant de comparer les deux méthodes calorimétriques. La modélisation de ces thermogrammes par diverses fonctions mathématiques et les énergies d'activation obtenues seront ensuite présentés.

3.1 La calorimétrie adiabatique

Les figures 3.1 et 3.2 représentent les chaleurs d'hydratation et les flux thermiques correspondants pour deux coulis de ciments portland de T-10 provenant du même fournisseur, mais de dates de fabrication différentes. Pour le ciment A, le rapport eau/ciment est de 0,40 et pour le ciment B, il est de 0,35. Les coulis ont été préparés à différentes températures initiales entre 10 et 40°C. Les flux thermiques sont calculés en effectuant la dérivée par rapport au temps des courbes de chaleur dégagée. Les figures 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6 rapportent les données obtenues avec un ciment ayant une haute résistance aux sulfates (HSR). Elles décrivent l'effet du rapport E/C, de la présence de KCl et de superplastifiant sur les chaleurs d'hydratation et les flux thermiques de coulis de ciment HSR hydratés à différentes températures initiales. Les tableaux 3.1, 3.2 et 3.3 résument les données obtenues des thermogrammes des coulis de ciment T-10 et HSR; ces données sont obtenues selon la méthode décrite dans la section expérimentale. Dans les tableaux 3.1 et 3.2, le ΔT représente l'augmentation de température après 24 heures d'hydratation.

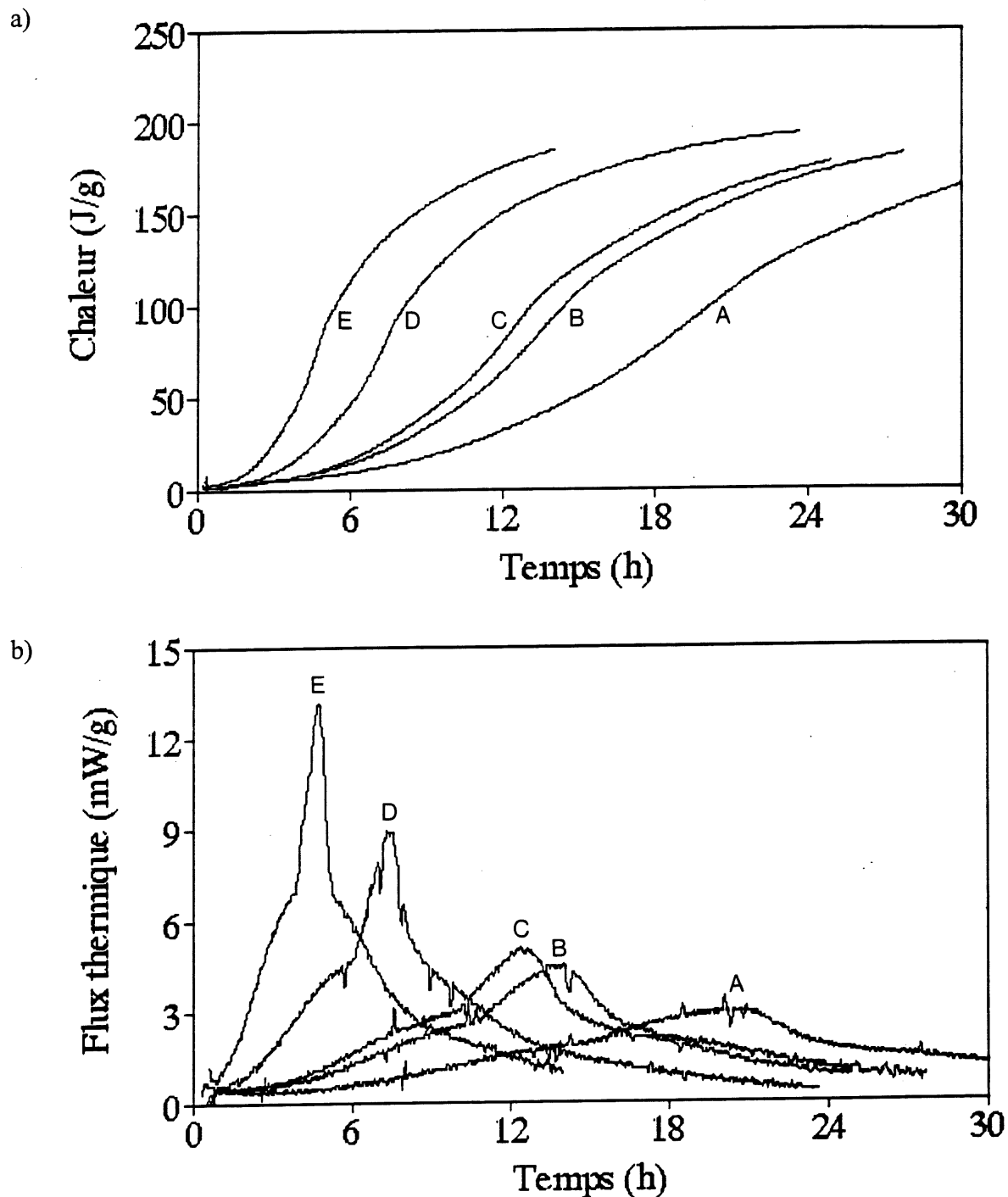


Figure 3.1 a): Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment A ($e/c=0,40$) à différentes températures initiales (A: $12,43^{\circ}\text{C}$; B: $17,48^{\circ}\text{C}$; C: $20,78^{\circ}\text{C}$; D: $29,30^{\circ}\text{C}$; E: $37,47^{\circ}\text{C}$). b): Flux thermique correspondant.

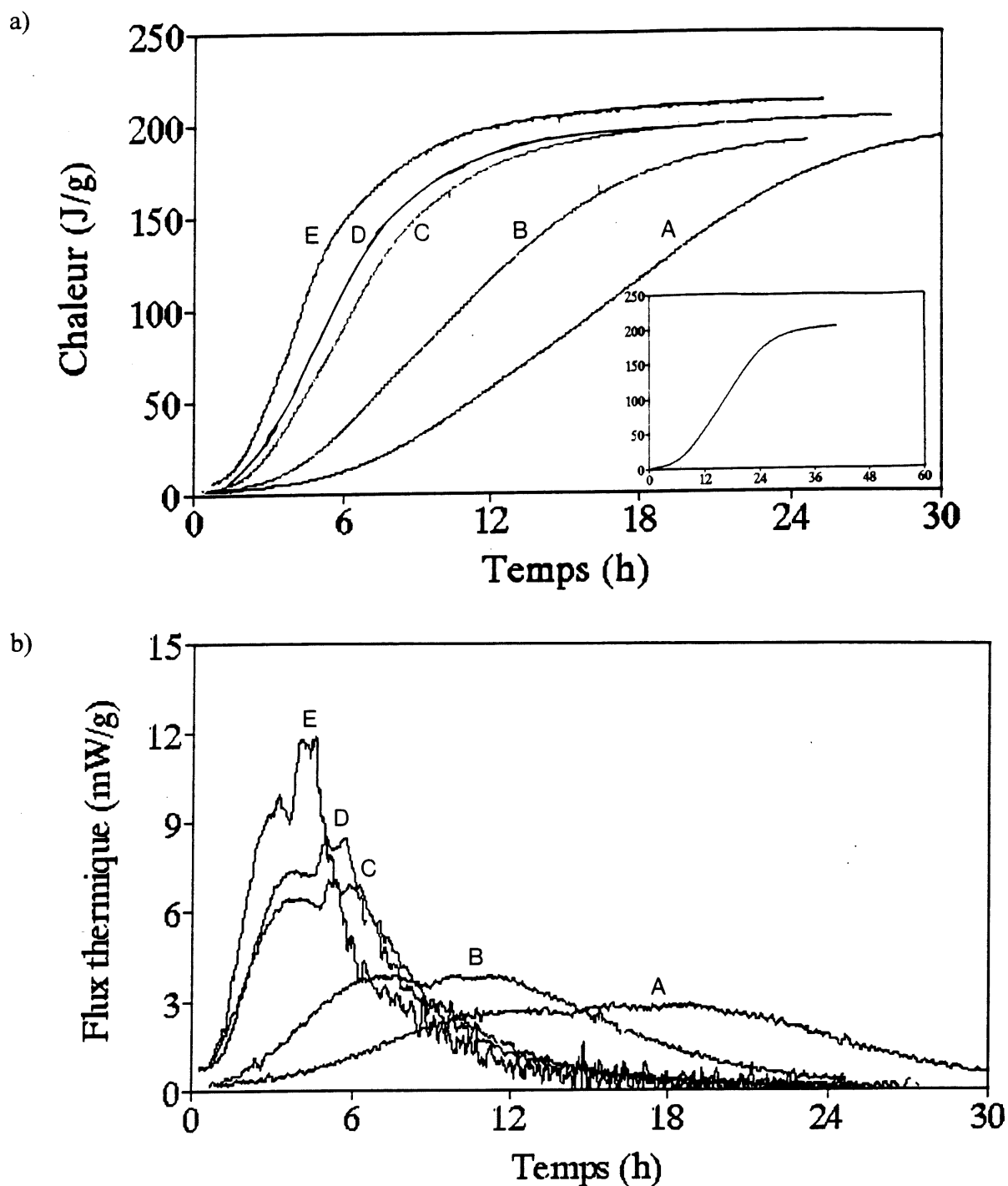


Figure 3.2 a): Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment B ($e/c=0,35$) à différentes températures initiales (A: $15,70^{\circ}\text{C}$; B: $24,54^{\circ}\text{C}$; C: $34,37^{\circ}\text{C}$; D: $37,53^{\circ}\text{C}$; E: $41,85^{\circ}\text{C}$). b): Flux thermique correspondant.

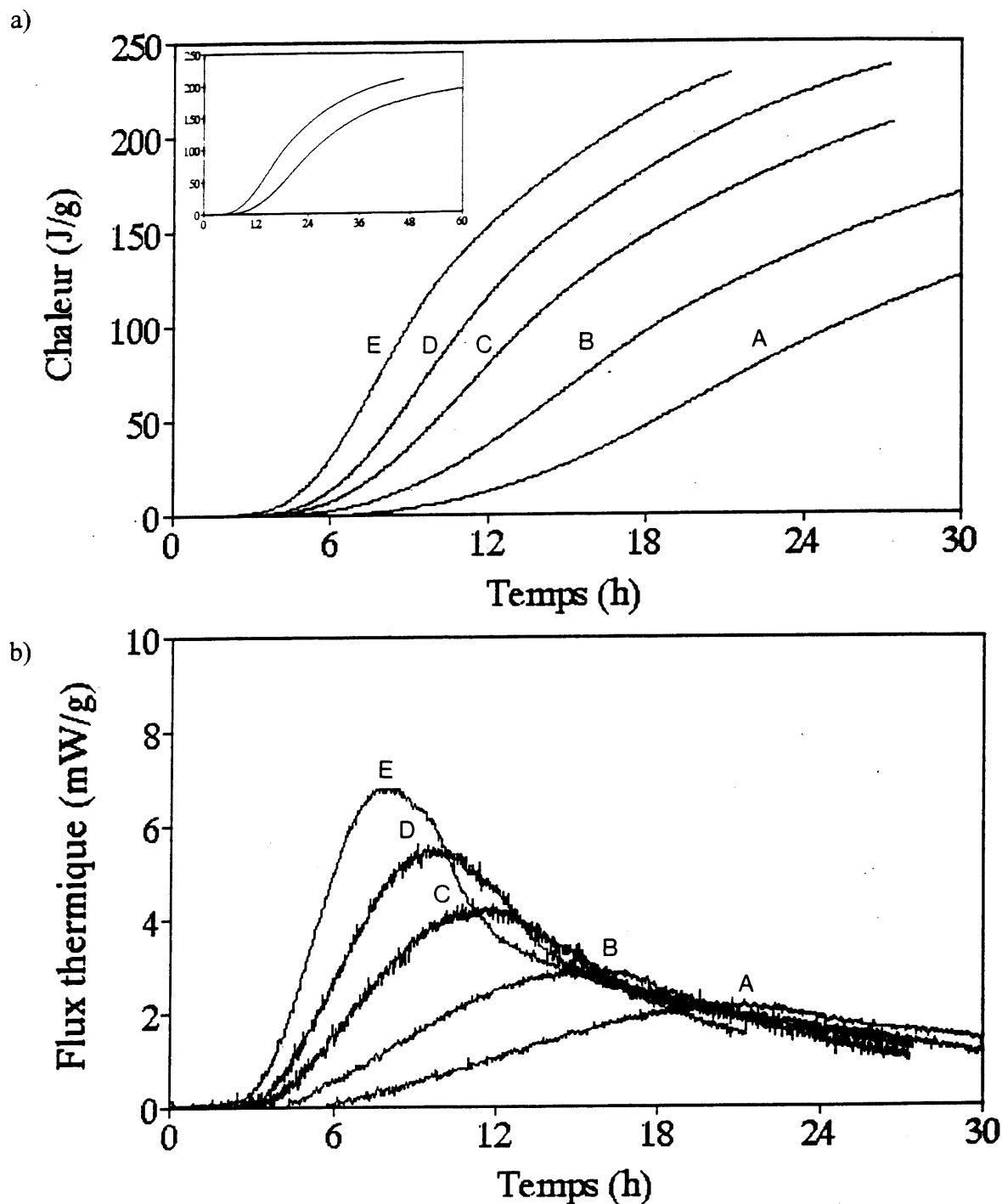


Figure 3.3 a): Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment HSR ($e/c=0,35$) à différentes températures initiales (A: $10,32^{\circ}\text{C}$; B: $15,56^{\circ}\text{C}$; C: $22,11^{\circ}\text{C}$; D: $26,71^{\circ}\text{C}$; E: $31,45^{\circ}\text{C}$). b): Flux thermique correspondant.

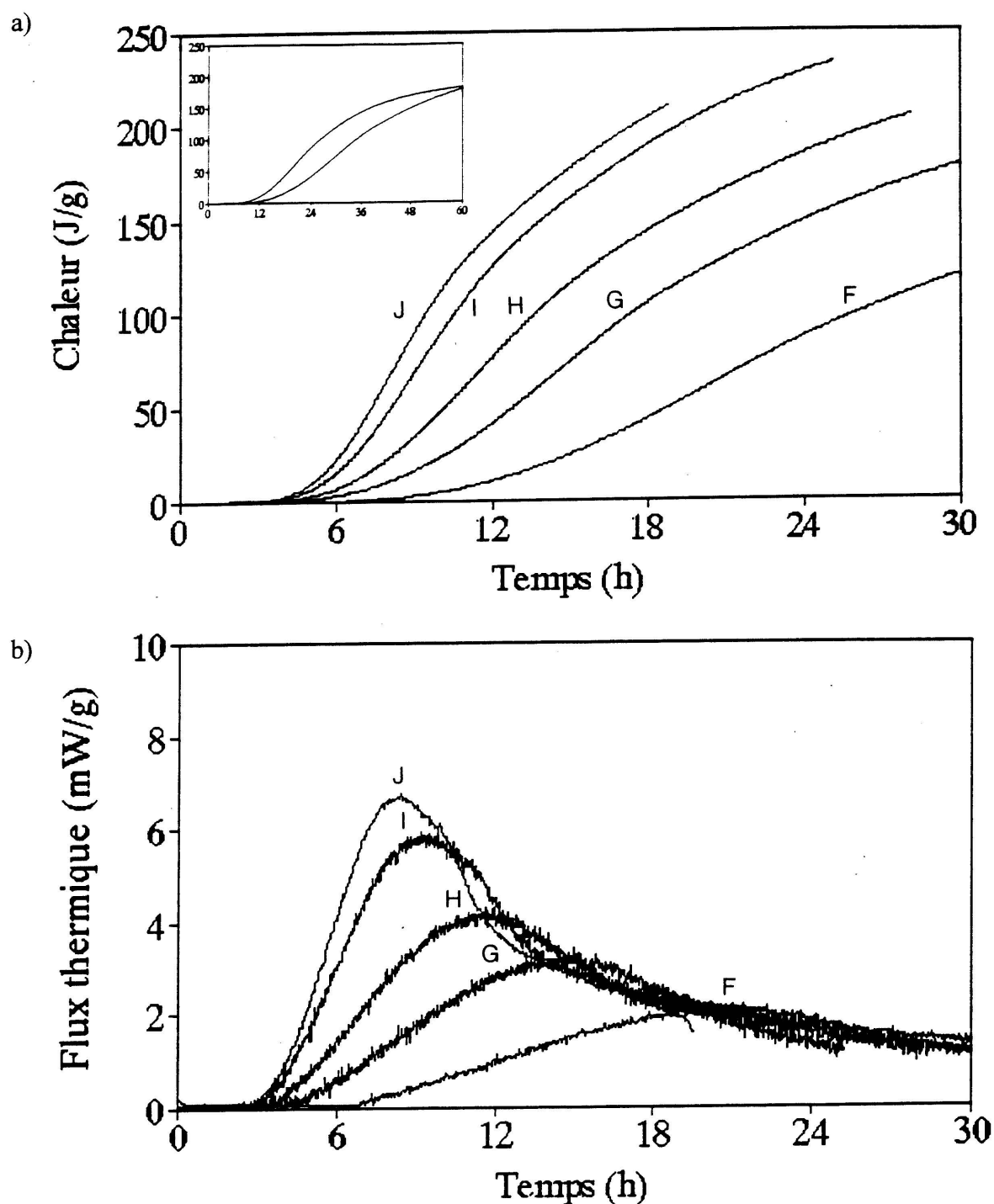


Figure 3.4 a): Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment HSR ($e/c=0,30$) à différentes températures initiales (F: $10,59^{\circ}\text{C}$; G: $16,69^{\circ}\text{C}$; H: $21,55^{\circ}\text{C}$; I: $27,52^{\circ}\text{C}$; J: $30,92^{\circ}\text{C}$). b): Flux thermique correspondant.

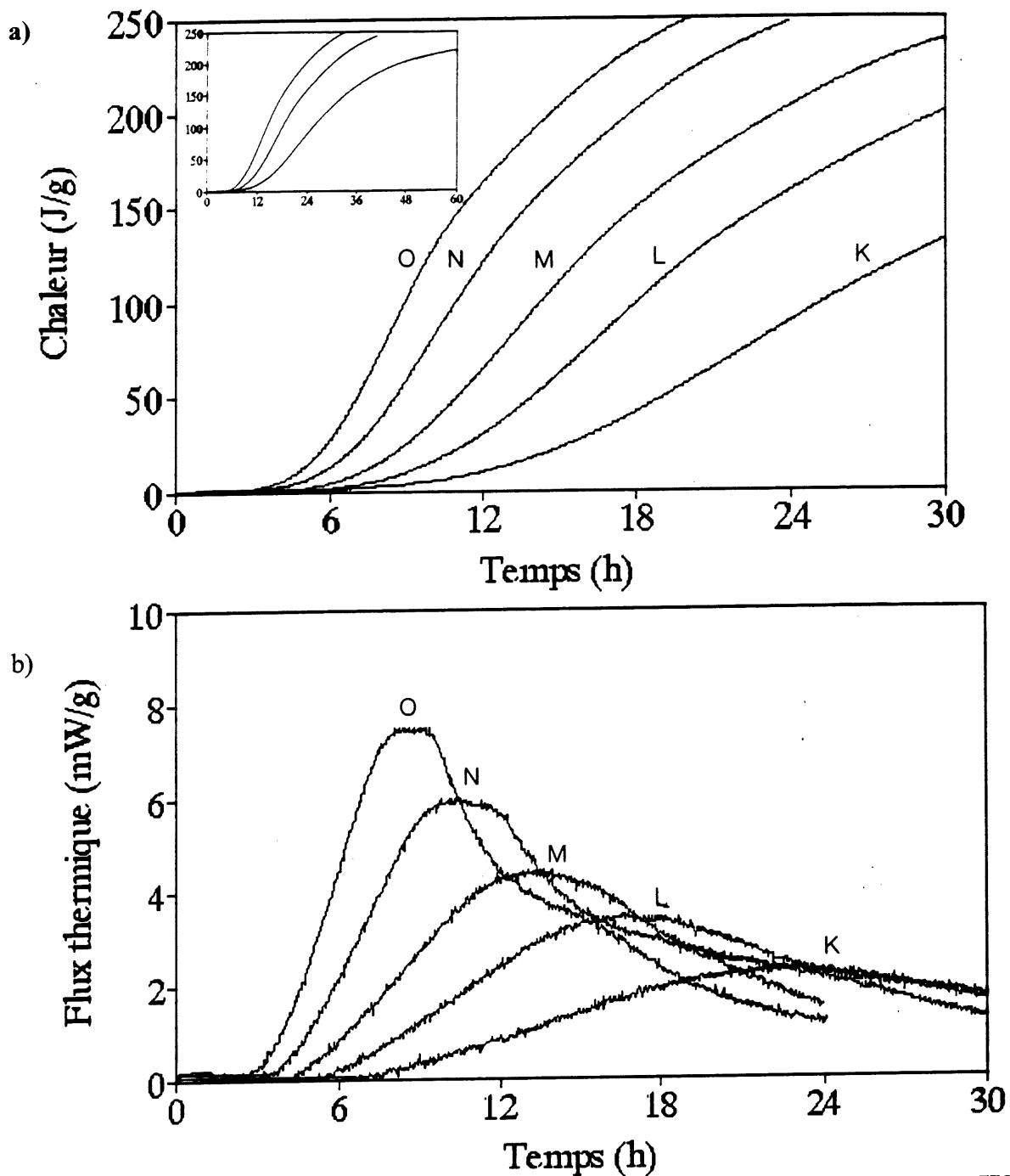


Figure 3.5 a): Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment HSR ($e/c=0,35$) avec 0,15% de PMS à différentes températures initiales (K: $10,03^{\circ}\text{C}$; L: $16,50^{\circ}\text{C}$; M: $20,96^{\circ}\text{C}$; N: $26,78^{\circ}\text{C}$; O: $31,33^{\circ}\text{C}$). b): Flux thermique correspondant.

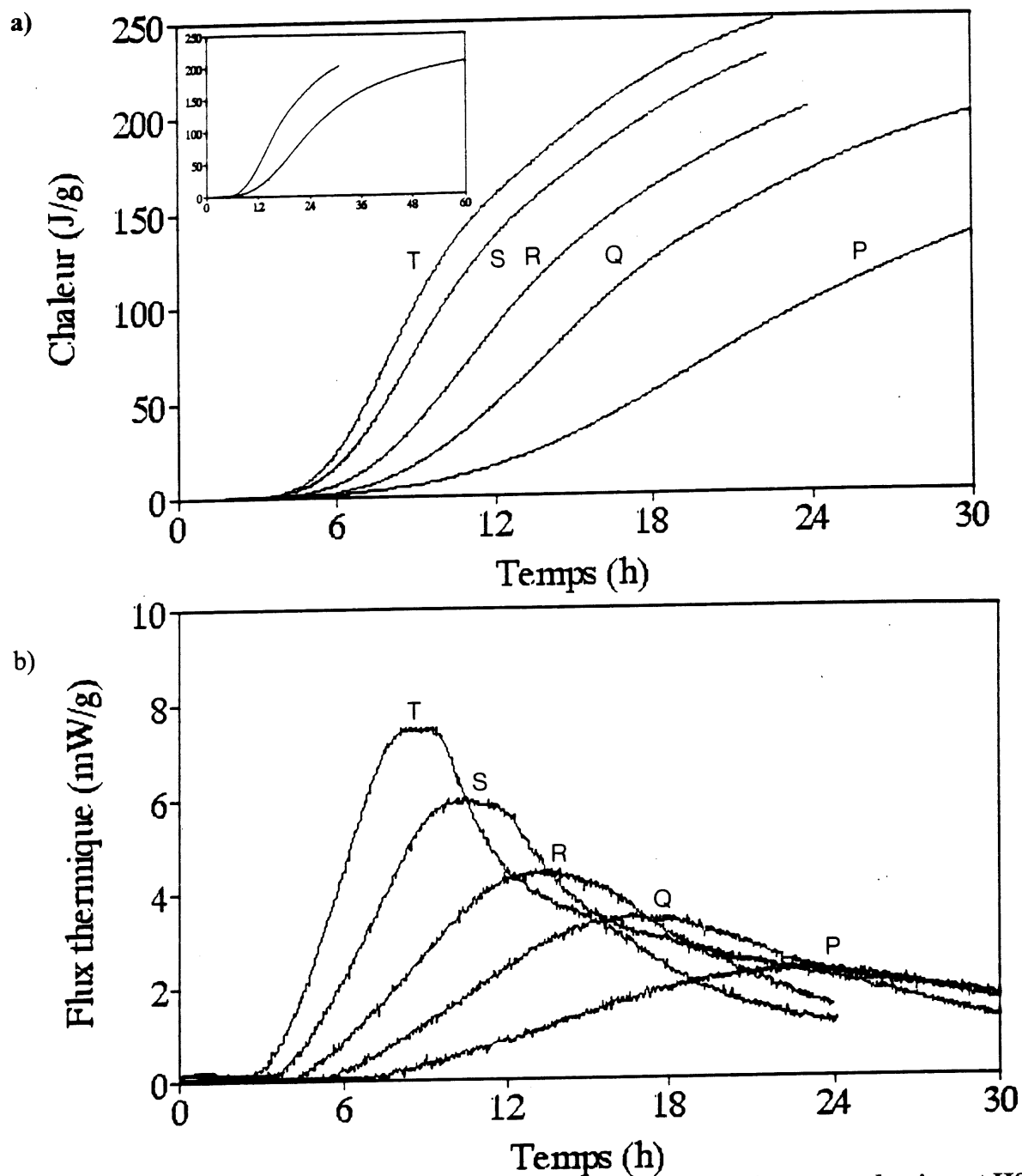


Figure 3.6 a): Chaleur d'hydratation adiabatique en fonction du temps du ciment HSR ($e/c=0,35$) avec 1% de KCl à différentes températures initiales (P: $10,50^{\circ}\text{C}$; Q: $16,34^{\circ}\text{C}$; R: $21,41^{\circ}\text{C}$; S: $27,17^{\circ}\text{C}$; T: $30,73^{\circ}\text{C}$). b): Flux thermique correspondant.

Tableau 3.1 Données obtenues des thermogrammes d'hydratation adiabatiques du ciment A (e/c=0,40)

Courbe	Température initiale (°C)	ΔT (°C)	Temps retard (hr:min)	Temps au flux maximum (hr:min)	Flux maximum (mW/g)
A	12,43	25,09	5:19	20:27	2,97
B	17,48	28,07	3:44	13:51	4,48
C	20,78	27,28	3:34	12:25	5,08
D	29,30	29,89	2:40	7:21	8,94
E	37,47	28,46	1:37	4:43	13,13

Tableau 3.2 Données obtenues des thermogrammes d'hydratation adiabatiques du ciment B (e/c=0,35)

Courbe	Température initiale (°C)	ΔT (°C)	Temps retard (hr:min)	Temps au flux maximum (hr:min)	Flux maximum (mW/g)
A	15,70	25,58	1:47	6:55 18:31	2,97 3,10
B	24,54	24,30	0:52	7:09 11:22	4,03 3,95
C	34,37	25,90	0:46	4:28 6:26	6,63 6,98
D	37,53	25,84	0:38	3:41 5:00	7,45 8,52
E	41,85	25,74	0:50	3:08 4:28	9,99 12,19

Tableau 3.3 Données obtenues des thermogrammes adiabatiques du ciment HSR

Courbe	Température initiale (°C)	Temps retard (hr:min)	Temps au maximum (hr:min)	Flux maximum (mW/g)
A	10,32	12:30	20:50	2,14
B	15,56	8:32	15:38	286
C	22,11	6:53	11:40	4,18
D	26,71	6:02	9:35	5,45
E	31,45	4:47	7:55	6,73
F	10,59	12:30	20:50	2,18
G	16,69	8:32	15:00	3,18
H	21,55	6:53	11:40	4,14
I	27,52	5:44	9:23	5,77
J	30,92	5:00	8:20	6,59
K	10,50	11:40	20:50	2,23
L	16,34	8:32	14:35	3,68
M	21,41	7:05	11:28	4,73
N	27,17	5:50	9:10	6,36
O	30,73	5:19	8:08	7,64
P	10,03	13:20	20:25	2,32
Q	16,50	10:00	16:32	3,45
R	20,96	8:08	13:06	4,34
S	26,78	6:28	10:12	5,91
T	31,33	5:19	8:34	7,36

3.2 La calorimétrie isotherme

Les figures 3.7 a et b représentent les flux thermiques, et les chaleurs d'hydratation correspondantes, pour l'hydratation isotherme de coulis de ciment B en conditions isothermes. Les coulis se sont hydratés à différentes températures entre 15 et 45°C. Les chaleurs d'hydratation sont calculées en intégrant les courbes de flux thermique (section 2.3.2) sur la

période de temps désirée. Le tableau 3.4 résume les données obtenues des thermogrammes en conditions isothermes.

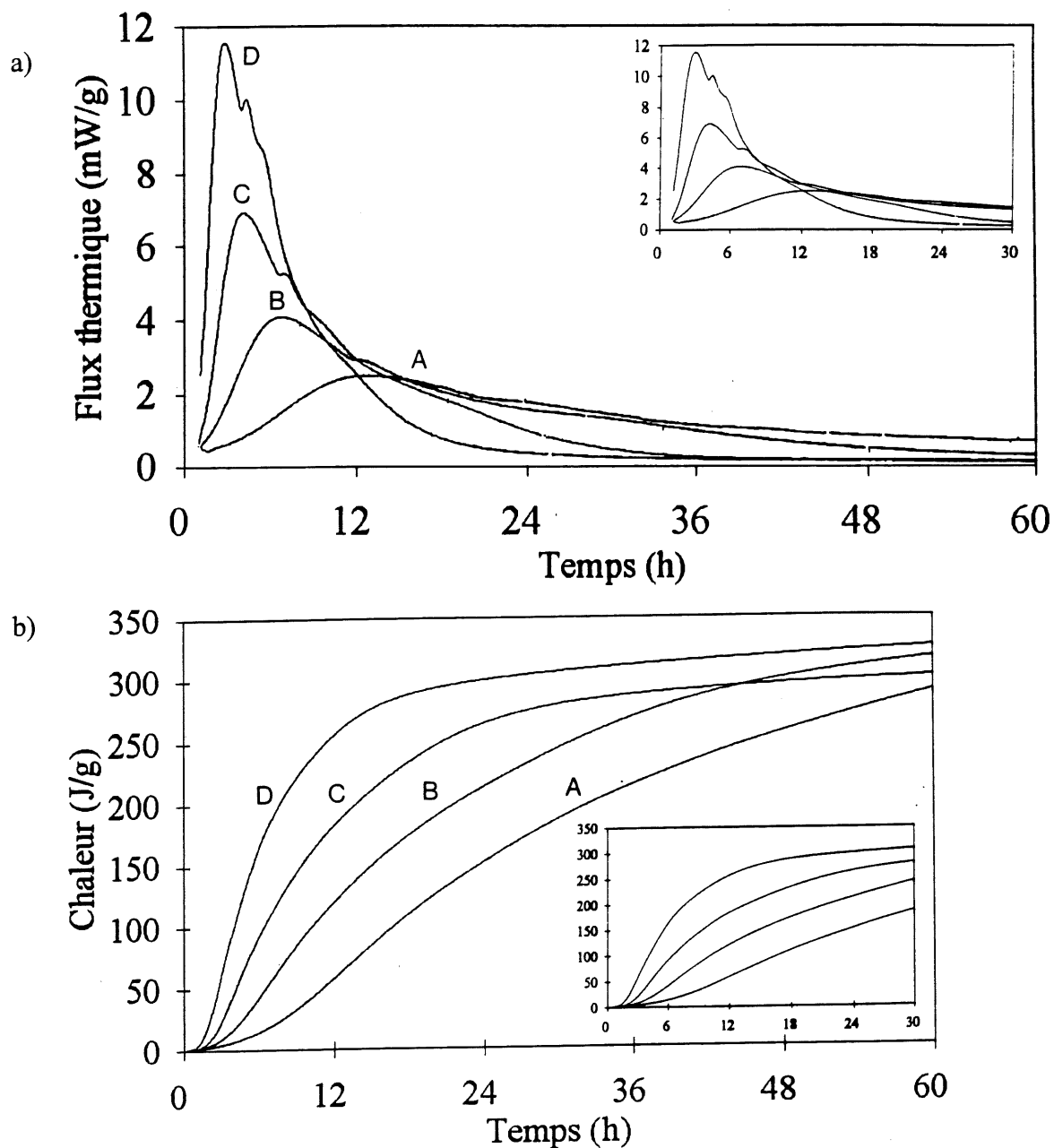


Figure 3.7 a): Flux thermique isotherme en fonction du temps du coulis B (T-10, $e/c=0,35$) à différentes températures initiales (A: 15,0 °C; B: 25,0 °C; C: 35,0 °C; D: 45,0 °C). b): Chaleur d'hydratation correspondante.

Tableau 3.4 Données obtenues des thermogrammes isothermes du ciment B

Courbe	Température (°C)	Temps au flux maximum (hr:min)	Flux thermique maximum (mW/g)
A	15,0	12:30	2,52
B	25,0	6:47	4,12
C	35,0	4:20	6,93
D	45,0	2:54	11,57

3.3 Modélisation des thermogrammes et calcul de l'énergie d'activation

Notre premier objectif consistait à évaluer globalement une énergie d'activation associée aux réactions d'hydratation et à déterminer comment varie cette énergie en fonction de différentes conditions expérimentales (E/C, présence d'adjuvants, etc). Une fois l'énergie d'activation déterminée, il est possible d'appliquer la méthode de maturité présentée à la section 1.3 pour prédire le degré d'hydratation en fonction du temps et de la température de mûrissement. L'énergie d'activation est normalement obtenue à partir de la dépendance de la constante de vitesse en fonction de la température (équation d'Arrhénius). Dans le cas de l'hydratation du ciment, plusieurs réactions se produisent en même temps, selon un schéma complexe, et toute constante de vitesse reflétera une cinétique d'hydratation globale. Les constantes cinétiques pour évaluer l'énergie d'activation ont été obtenues, soit d'une représentation (fonction) analytique des thermogrammes, soit de l'application d'équations cinétiques modèles tel que présenté à la section 1.5.3. Une autre façon de calculer l'énergie d'activation a également été exploitée, soit à partir des données de vitesse d'hydratation en fonction du degré d'avancement de la réaction.

3.3.1 Représentation analytique des thermogrammes

La représentation analytique de thermogrammes consiste à trouver une fonction qui reproduit adéquatement les thermogrammes (sigmoïde). Diverses équations ont déjà été proposées (5) mais leur représentation des données expérimentales sur une grande plage de température est souvent déficiente. Une investigation des meilleures fonctions mathématiques pour représenter les thermogrammes fut réalisée à l'aide du programme "TableCurve 2D" (38). Le paramètre F-statistique fut utilisé pour identifier les fonctions les plus adéquates pour la modélisations des données. L'équation du paramètre F-statistique est:

$$\text{F-statistique} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - \bar{y}_i)^2 - \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_i)^2}{m-1}}{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_i)^2}{n-m}} \quad [3.1]$$

Où w_i est le poids, y_i est l'ordonnée expérimentale, y_i est l'ordonnée estimée, y_i est la moyenne expérimentale de l'ordonnée, n est le nombre total de points et m est le nombre de coefficients dans l'équation. Les courbes de dégagement de chaleur adiabatique du coulis A furent modélisées pour chacune des cinq températures initiales (12,43 , 17,48 , 20,78 , 29,30 , 37,40 °C). Lors de l'investigation, l'axe des x fut exprimé en fonction du temps (t) et de la racine du temps ($t^{1/2}$). Seize types de fonctions furent retenues comme potentiellement intéressantes. Ces équations furent groupées en deux catégories, soit les fonctions de transition sigmoïdes symétriques et asymétriques. Les deux prochaines sections présentent ces équations.

3.3.1.1 Les fonctions de transition sigmoïdes symétriques

Ces fonctions de transition sont symétriques au centre de la transition dans un plan x,y . La largeur de la transition est la distance x entre $y_{\min} + 3/4 \Delta y$ et $y_{\min} + 1/4 \Delta y$. La valeur a représente la grandeur de la transition ou la hauteur; b représente le point milieu de la

transition (la valeur de x au $y_{\min} + 1/2 \Delta y$), c définit la plage de transition et d , si présent, représente l'intercept lorsque $x=0$. Les fonctions les plus adéquates sont données par les équations suivantes:

$$y = \frac{a}{1 + \exp(-(\frac{x-b}{c}))} \quad [3.2]$$

$$y = \frac{a}{1 + \exp(-(\frac{x-b}{c}))} + d \quad [3.3]$$

Dans ces cas, la largeur de transition est égale à $2.197 c$.

$$y = \frac{a}{\pi} (\arctan(\frac{x-b}{c}) + \frac{1}{2} \pi) \quad [3.4]$$

$$y = \frac{a}{\pi} (\arctan(\frac{x-b}{c}) + \frac{1}{2} \pi) + d \quad [3.5]$$

Ici la largeur de transition est égale à $2c$.

3.3.1.2 Les fonctions de transition asymétriques

Ces fonctions sont asymétriques au centre de la transition. Pour ces fonctions, le centre est défini comme la valeur de x à mi-hauteur. L'analyse est similaire aux fonctions de transition symétriques sauf pour le terme d qui, lorsqu'il ne représente pas l'intercept, contrôle le degré d'asymétrie. Par exemple:

$$y = \frac{a}{1 + \left(\frac{x}{b}\right)^c} + d \quad [3.6]$$

$$y = \frac{a}{\left(1 + \left(\frac{x}{b}\right)^c\right)^b} + d \quad [3.7]$$

où la largeur de transition est égale à $b(3)^{-1/c} - b(3)^{1/c}$

$$y = \frac{a}{\left(1 + \exp\left(-\left(\frac{x-b}{c}\right)\right)\right)^e} + d \quad [3.8]$$

où la largeur de transition est égale à $2,197 c$

$$y = a \exp\left(-\exp\left(-\frac{x - \ln(\ln(2)) - b}{c}\right)\right) \quad [3.9]$$

$$y = a \exp\left(-\exp\left(-\frac{x - \ln(\ln(2)) - b}{c}\right)\right) + d \quad [3.10]$$

où la largeur de transition est égale à $1,572 c$

$$y = \frac{a}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{-\ln(x/b)}{\sqrt{2}c}\right) \quad [3.11]$$

$$y = \frac{a}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{-\ln(x/b)}{\sqrt{2}c}\right) + d \quad [3.12]$$

où la largeur de transition est égale à $b \exp(0,674 c) - b \exp(-0,674 c)$

$$y = \frac{a}{1 + \exp\left(-\frac{x - c \ln(2^{1/d} - 1) - b}{c}\right)^d} \quad [3.13]$$

$$y = \frac{a}{1 + \exp\left(-\frac{x - c \ln(2^{1/d} - 1) - b}{c}\right)^d} + e \quad [3.14]$$

$$y = a\left(1 - \left(1 + \exp\frac{x + c \ln(2^{1/d} - 1) - b}{c}\right)^{-d}\right) \quad [3.15]$$

$$y = a\left(1 - \left(1 + \exp\frac{x + c \ln(2^{1/d} - 1) - b}{c}\right)^{-d}\right) + e \quad [3.16]$$

où la largeur de transition est égale à $c \ln((4)^{1/b} - 1) - c \ln((4)^{1/b} (3)^{-1/b} - 1)$

Le classement des équations a été effectué selon la méthode de rangs cumulatifs. La première étape consiste à déterminer les paramètres statistiques F à chaque température. Par la suite, pour chaque température, un rang est attribué aux équations selon un ordre décroissant d'exactitude de représentation des données expérimentales. Ensuite, les rangs sont cumulés pour chaque équation. Finalement, un rang final est attribué selon l'ordre croissant des rangs cumulatifs. L'équation possédant le rang cumulatif le plus petit représente le mieux les données expérimentales dans le domaine de température observé.

Les tableaux 3.5 et 3.6 représentent le classement des équations. La figure 3.8 représente les résidus des thermogrammes du coulis A ajustés avec la fonction 3.15, celle représentant le mieux les données expérimentales. L'écart entre les valeurs calculées et expérimentales est en

moyenne de 0,60 °C pour l'ensemble des conditions étudiées. On note que l'équation 3.15 est la meilleure en fonction de (t) et aussi en fonction de ($t^{1/2}$). Le rang des autres fonctions diffère quelque peu, selon que les équations sont classées en fonction de (t) ou de ($t^{1/2}$).

Tableau 3.5 Classification des équations en fonction du temps selon le paramètre F

T (°C)	12.43		17.48		20.78		29.30		37.40		Rang	Rang
Éq. No.	F	Rang	F	Rang	F	Rang	F	Rang	F	Rang	cum.	Final
3.15	22.2	5	11.8	1	9.3	1	6.2	2	2.4	2	11	1
3.16	19.7	8	9.2	2	7.0	2	4.9	4	2.0	5	21	2
3.5	30.5	2	8.3	3	7.0	3	3.3	9	1.2	9	26	3
3.6	5.7	9	8.1	4	6.4	5	4.4	6	1.6	7	31	4
3.13	22.3	4	8.0	5	6.8	4	1.8	13	1.0	11	37	5
3.10	5.1	10	6.7	6	5.4	6	2.7	10	1.0	10	42	6
3.9	4.6	11	5.4	10	5.0	9	4.0	7	1.6	6	43	7
3.14	20.9	7	6.4	8	5.3	7	2.0	11	0.8	12	45	8
3.8	20.9	6	6.4	7	5.3	8	2.0	12	0.8	13	46	9
3.7	2.4	14	3.0	14	2.5	15	5.2	3	2.4	1	47	10
3.2	31.8	1	5.6	9	4.8	11	1.0	15	0.5	15	51	11
3.11	2.2	15	2.9	15	2.7	14	4.8	5	2.0	4	53	12
3.3	25.8	3	5.2	12	4.6	12	1.2	14	0.6	14	55	13
3.12	3.1	13	4.6	13	3.7	13	3.7	8	1.5	8	55	14
3.4	0.8	16	0.7	16	0.6	16	0.5	16	0.2	16	80	15

Tableau 3.6 Classification des équations en fonction de la racine du temps selon le paramètre F

T (°C)	12.43		17.48		20.78		29.30		37.40		Rang	Rang
Éq. No.	F	Rang	F	Rang	F	Rang	F	Rang	F	Rang	cum.	Final
3.15	15.0	6	7.6	5	6.7	3	6.8	1	2.6	1	16	1
3.16	15.0	5	8.1	4	6.3	6	6.3	3	2.6	2	20	2
3.13	25.2	1	7.5	6	6.7	4	3.9	8	1.6	7	26	3
3.6	5.7	10	8.1	3	6.4	5	4.4	7	1.6	8	33	4
3.2	10.7	8	11.2	1	10.0	1	2.7	13	1.1	13	36	5
3.14	20.3	2	7.0	7	5.7	8	3.5	10	1.4	10	37	6
3.3	13.2	7	8.6	2	7.2	2	2.0	14	0.9	14	39	7
3.8	20.3	3	7.0	8	5.7	9	3.5	11	1.4	11	42	8
3.5	19.3	4	6.9	9	5.7	7	2.9	12	1.2	12	44	9
3.10	2.9	13	3.7	13	3.0	13	4.6	6	1.9	6	51	10
3.9	2.4	14	2.6	15	2.4	15	5.0	4	2.2	4	52	11
3.11	2.2	15	2.9	14	2.7	14	4.8	5	2.0	5	53	12
3.12	3.1	12	4.6	12	3.7	12	3.7	9	1.5	9	54	13
3.7	9.0	9	5.9	10	5.2	10	1.7	15	0.8	15	59	14
3.4	1.3	16	1.1	16	0.9	16	0.7	16	0.3	16	80	15

Les résidus obtenus (expérimental-calculé) (fig. 3.8) présentent des oscillations abruptes en fonction de t (ou $t^{1/2}$). Ceci reflète une certaine "structure" dans les courbes expérimentales qu'il est, à toutes fins utiles, impossible de reproduire exactement par une fonction analytique. Les courbes calculées produisent donc un certain lissage des courbes expérimentales, mais ceci ne présente pas un inconvénient significatif pour les besoins de notre étude.

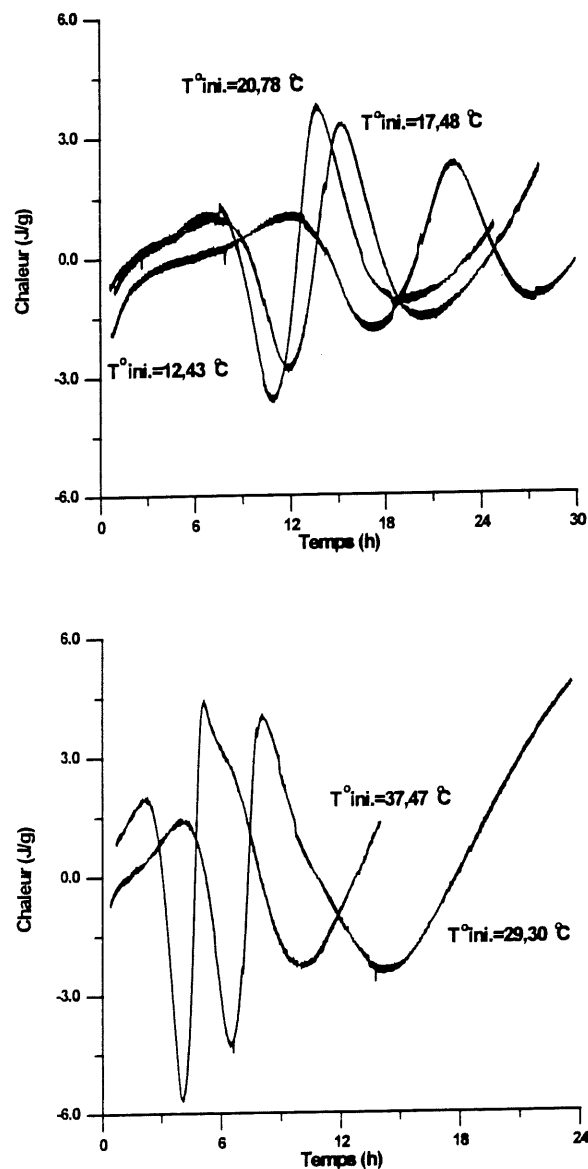


Figure 3.8 Résidus (expérimental-modélisé) des thermogrammes du coulis A modélisés à l'aide de la fonction 3.15

3.3.1.3 Prédiction des courbes de dégagement de chaleur adiabatique

Suite à l'examen des différentes équations sigmoïdes présentées aux tableaux 3.5 et 3.6, il apparaît que la fonction 3.15 représente le plus fidèlement les courbes expérimentales de dégagement de chaleur. Il est donc possible de tracer un graphique d'Arrhénius pour chaque constante de l'équation (fig. 3.9). La pente de ces droites permet de calculer une énergie d'activation apparente (E_{aa}) pour chaque constante (tableau 3.7). Par la suite, il est facile de recalculer les courbes de dégagement de chaleur en fonction de la température. La figure 3.10 présente les thermogrammes recalculés à 5 températures initiales (2,00 °C; 12,50 °C; 20,78 °C; 37,63 °C; 50,00 °C). Pour les températures de 2 et 50 °C, il s'agit de prédictions seulement. On note qu'il est possible de bien reproduire les données expérimentales avec l'équation 3.15 de façon tout à fait réaliste.

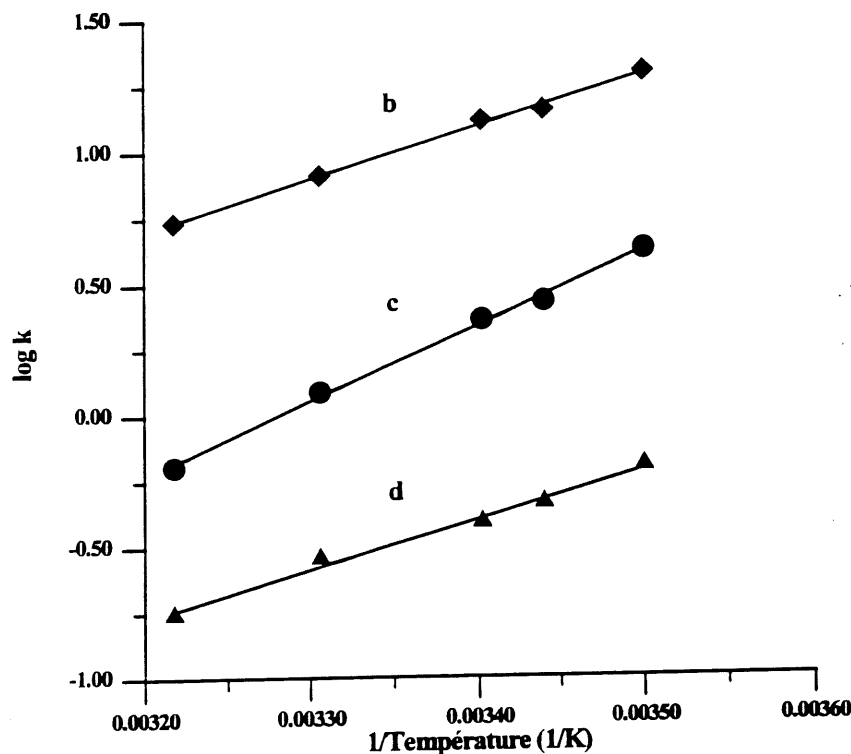


Figure 3.9 Graphique d'Arrhénius des constantes de l'équation 3.15

Tableau 3.7 Énergies d'activation apparentes des constantes de l'équation 3.15

Variab ^a	Énergie (kJ/mol)
b	16,38
c	23,76
d	15,62

^aLa constante "a" représente la variation maximale de température et a été fixée à 29,5 °C.

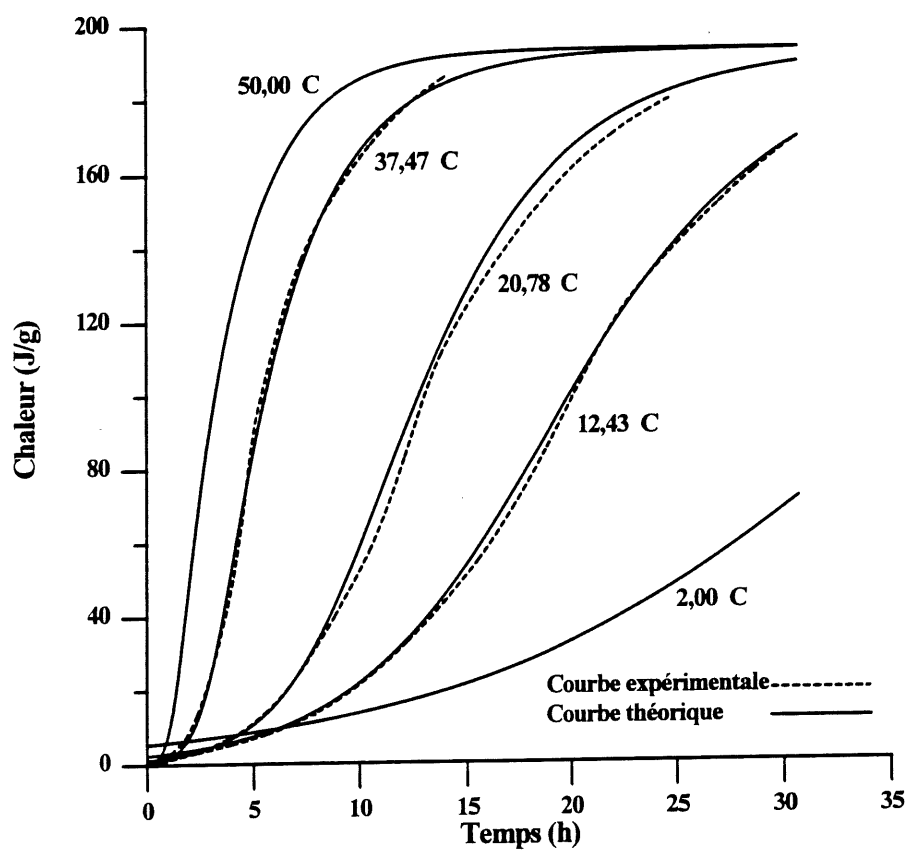


Figure 3.10 Courbes de dégagement de chaleur du coulis A recalculées au moyen des énergies d'activation

3.3.1.4 Représentation analytique de thermogrammes de coulis HSR

La présente section a pour objectif d'évaluer si l'équation 3.15 représente bien l'hydratation d'une pâte de ciment autre qu'un type 10. Cette équation a été modélisée aux courbes de dégagement de chaleur adiabatique du coulis HSR ($e/c=0.35$) pour chacune des températures initiales. La figure 3.11 représente les résidus des thermogrammes et le tableau 3.8 représente les valeurs des constantes d'ajustement de l'équation 3.15.

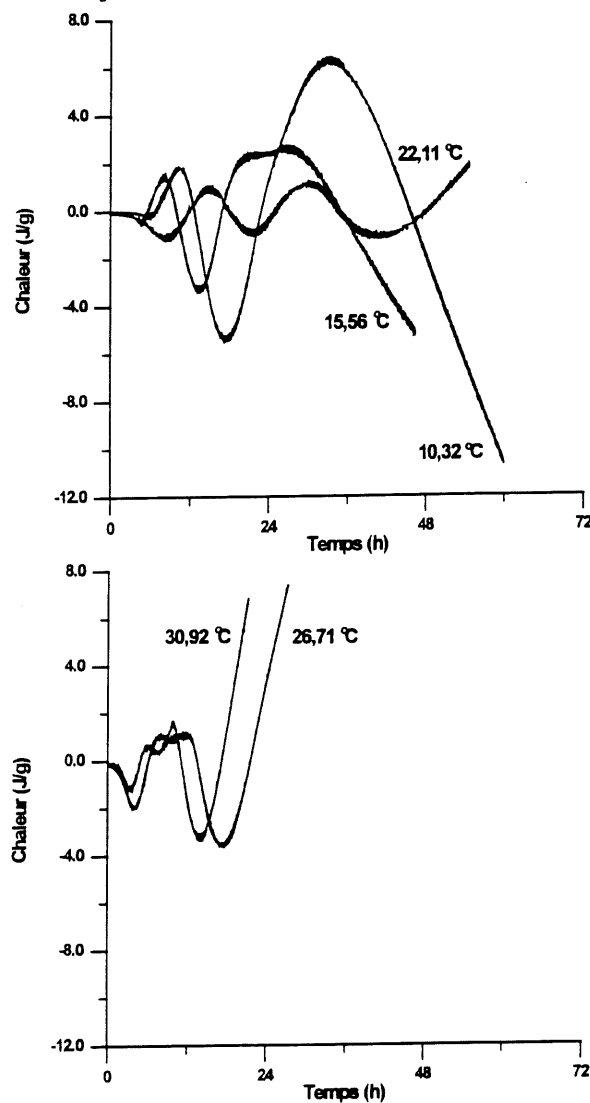


Figure 3.11 Résidus (expérimental-modélisé) des thermogrammes du coulis HSR ($e/c=0,35$) modélisés à l'aide de la fonction 3.15

Tableau 3.8 Constantes d'ajustement de l'équation 3.15

Variab ^a	10,32 °C	15,56 °C	22,11 °C	26,71 °C	30,92 °C
b	31,09	22,07	15,64	12,65	10,22
c	1,428	1,368	1,309	1,271	0,9560
d	0,05028	0,0714	0,1123	0,1569	0,1439

^aLa constante "a" représente la variation maximale de chaleur a été fixée à 250 J/g.

3.3.2 Équations cinétiques conventionnelles

Plusieurs équations présentées à la section précédente permettent de bien représenter, sous forme mathématique, les données de chaleur d'hydratation. Cependant, ces équations sont souvent complexes et contiennent plusieurs paramètres ajustables. Dans cette section, nous appliquerons aux données expérimentales des équations cinétiques issues de modèles représentant l'hydratation du ciment portland de manière globale. La section 1.5.3 présente plusieurs équations cinétiques existantes dont deux équations ont été sélectionnées.

La première est l'équation d'Avrami. Cette fonction reproduit assez bien les données pour le ciment T-10 mais non celle recueillies avec le ciment de type HSR. Une forme modifiée de l'équation 1.8 est représentée par l'équation 3.17.

$$F(\alpha) = \sqrt[3]{-\ln(1-\alpha)} = kt \quad [3.17]$$

L'équation suivante, celle de Tenoutasse [3.18] est similaire à la précédente.

$$F(\alpha) = \sqrt{-\ln(1-\alpha)} = kt \quad [3.18]$$

Les constantes de ces équations ont été ajustées à partir des données expérimentales.

L'équation de Tenoutasse s'est avérée plus adéquate pour représenter les courbes du ciment de type HSR. La figure 3.12 représente les graphiques d'Arrhénius des différents systèmes étudiés. Le tableau 3.9 rapporte les valeurs des énergies d'activation correspondantes pour différents mélanges de ciment HSR.

Tableau 3.9 Énergies d'activation apparentes calculées pour un ciment de type HSR

Conditions expérimentales	Énergie d'activation (kJ/g)
$e/c = 0,35$	39,6
$e/c = 0,30$	41,0
$e/c = 0,35 + 1\% \text{ KCl}$	37,6
$e/c = 0,35 + 0,15\% \text{ PMS}$	38,5

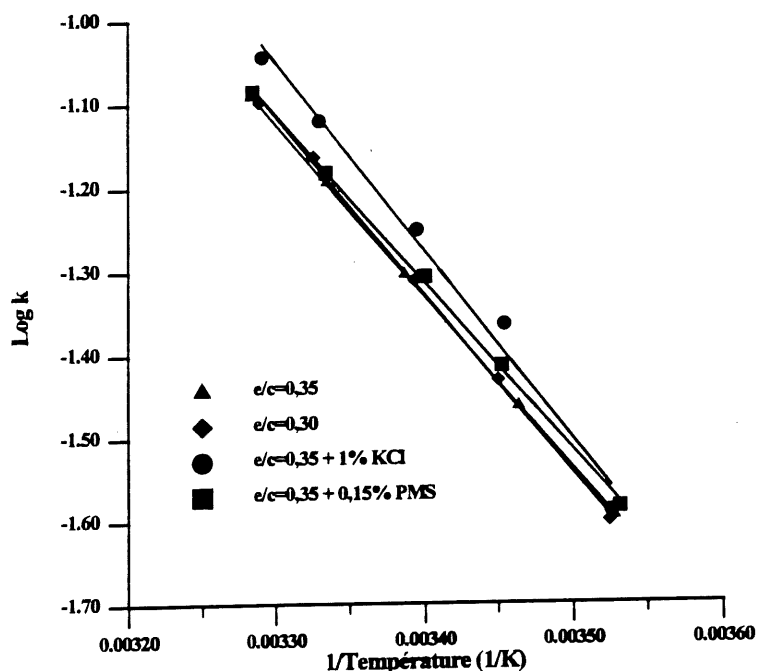


Figure 3.12 Graphique d'Arrhénius selon l'équation de Tenoutasse pour les différents mélanges de ciment HSR

3.4 Représentation de la vitesse d'hydratation en fonction du degré d'hydratation

Puisque le flux thermique reflète directement la vitesse globale des réactions d'hydratation, on peut l'utiliser directement et le porter en fonction du degré d'hydratation tel qu'illustré dans le cas des mélanges avec le ciment de type HSR (fig. 3.13 à 3.16). Un graphique d'Arrhénius ($\ln k$ vs $1/T$) a donc été tracé pour différents degrés d'hydratation (fig. 3.17 à 3.20). Les pentes obtenues représentent les énergies apparentes d'activation à chaque degré d'hydratation. La figure 3.21 et le tableau 3.10 regroupent les résultats obtenus de ce type de traitement. Ces résultats démontrent que les énergies d'activation sont un peu plus élevées pour un rapport eau/ciment de 0,30 comparé à un rapport de 0,35. L'ajout de KCl ou de PMS réduit quelque peu les énergies d'activation.

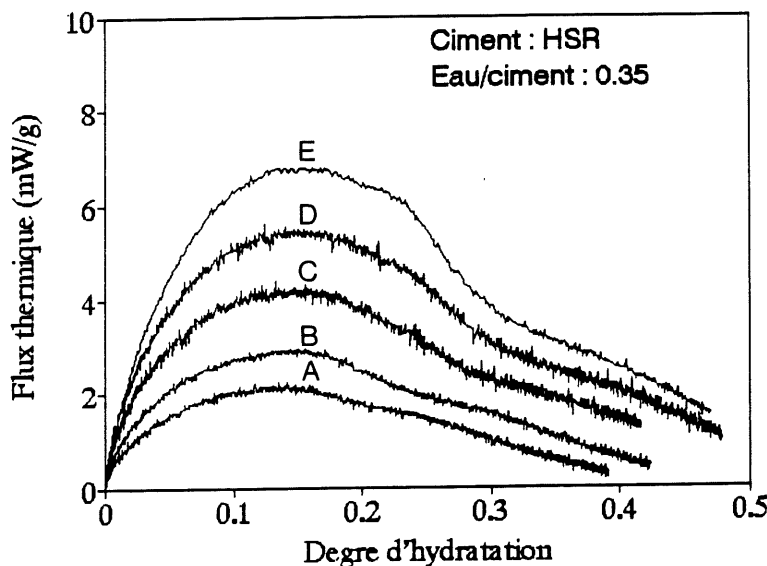


Figure 3.13 Flux thermique en fonction du degré d'hydratation pour un ciment de type HSR ($e/c=0,35$) à différentes températures initiales (A: 10,32 °C; B: 15,56 °C; C: 22,11 °C; D: 26,71 °C; E: 31,45 °C).

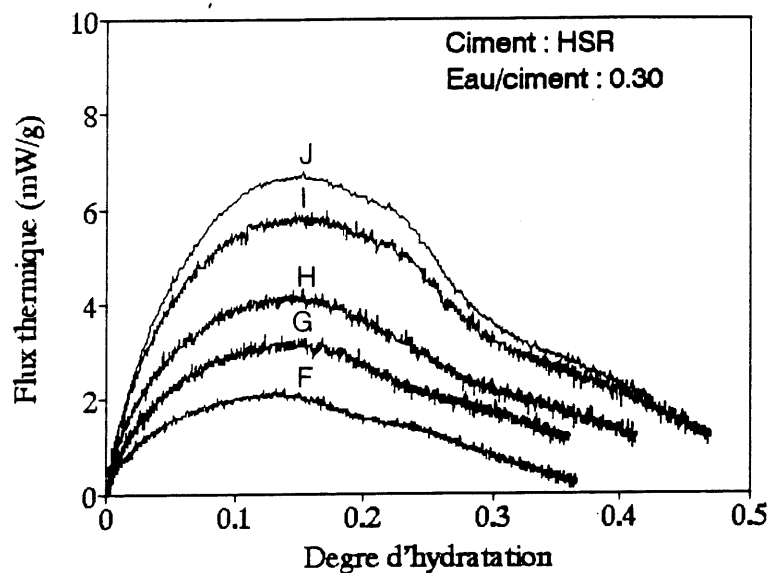


Figure 3.14 Flux thermique en fonction du degré d'hydratation pour un ciment de type HSR ($e/c=0,30$) à différentes températures initiales (F: 10,59 °C; G: 16,69 °C; H: 21,55 °C; I: 27,52 °C; J: 30,92 °C).

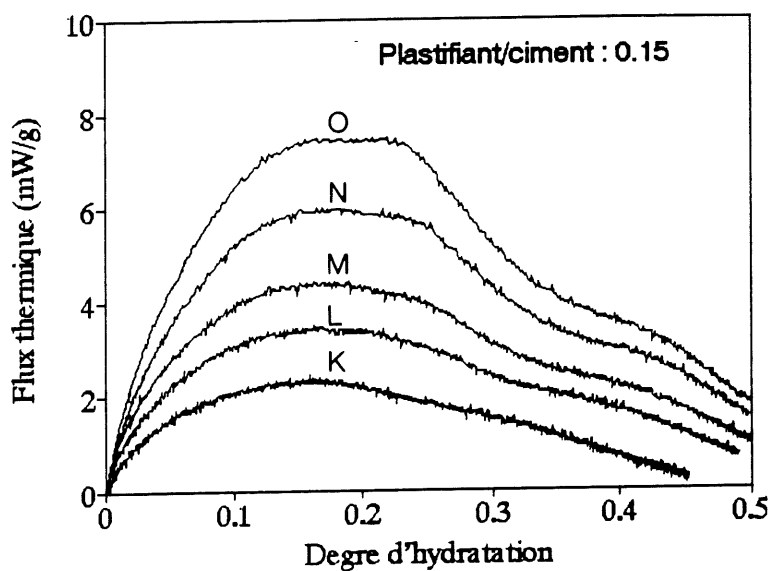


Figure 3.15 Flux thermique en fonction du degré d'hydratation pour un ciment de type HSR ($e/c=0,35$ avec 0,15% de PMS) à différentes températures initiales (K: 10,03 °C; L: 16,50 °C; M: 20,96 °C; N: 26,78 °C; O: 31,33 °C).

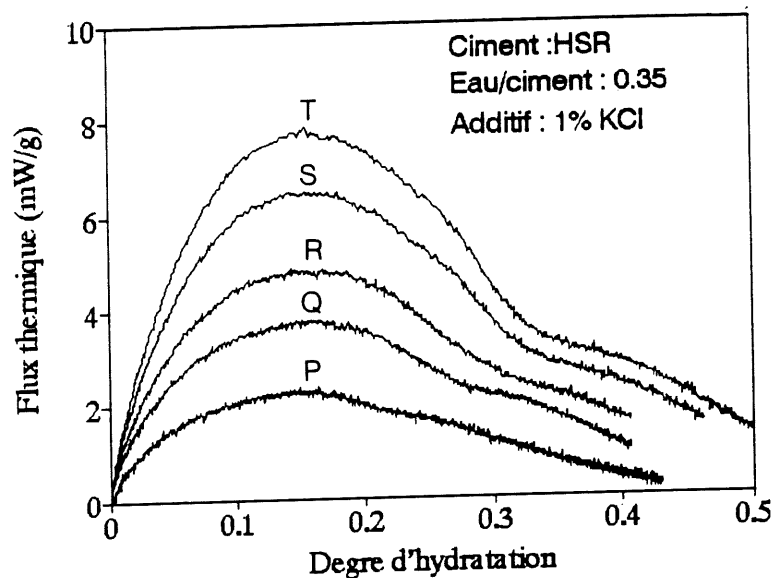


Figure 3.16 Flux thermique en fonction du degré d'hydratation pour un ciment de type HSR ($e/c=0,35$ avec 1% de KCl) à différentes températures initiales (P: 10,50 °C; Q: 16,34 °C; R: 21,41 °C; S: 27,17 °C; T: 30,73 °C).

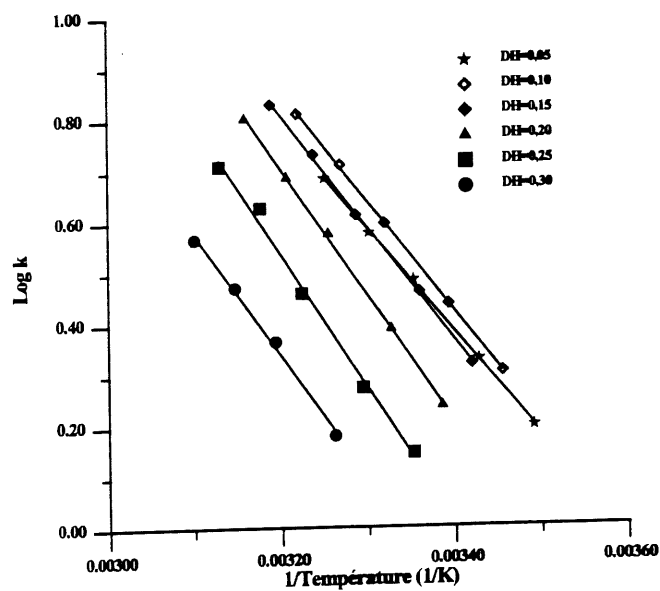


Figure 3.17 Graphique d'Arrhénius de l'hydratation d'un ciment de type HSR ($e/c=0,35$) à différents degrés d'hydratation.

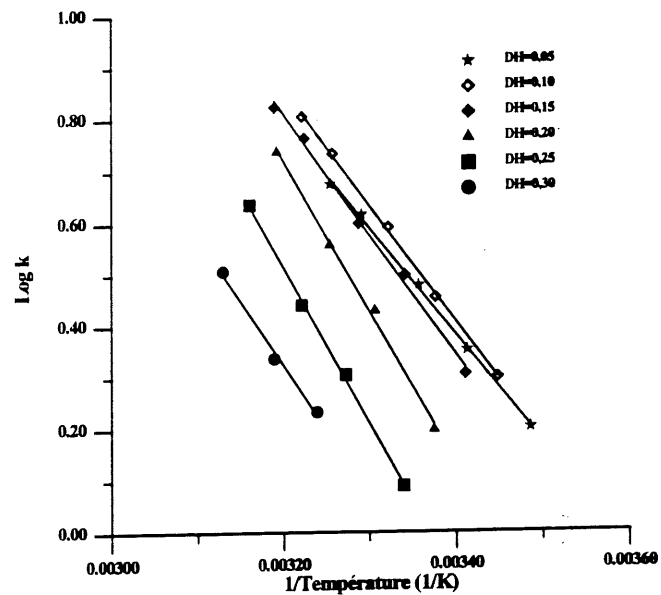


Figure 3.18 Graphique d'Arrhénius de l'hydratation d'un ciment de type HSR ($e/c=0,30$) à différents degrés d'hydratation.

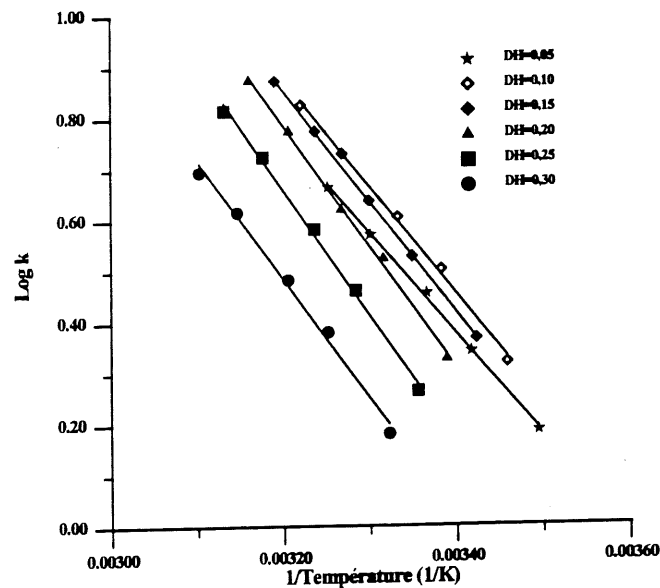


Figure 3.19 Graphique d'Arrhénius de l'hydratation d'un ciment de type HSR ($e/c=0,35$ avec 0,15% de PMS) à différents degrés d'hydratation.

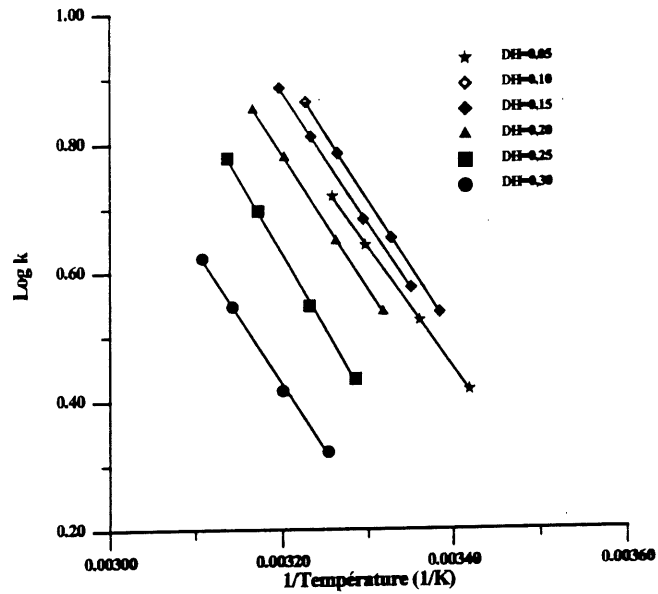


Figure 3.20 Graphique d'Arrhénius de l'hydratation d'un ciment de type HSR ($e/c=0,35$ avec 1% de KCl) à différents degrés d'hydratation.

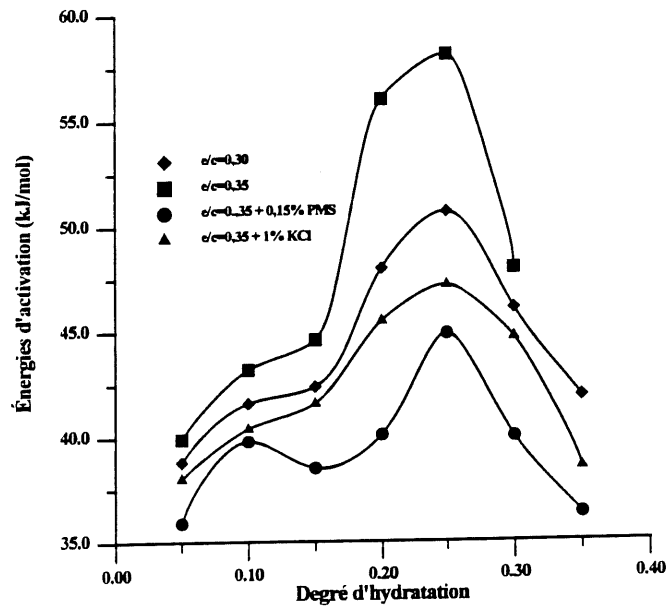


Figure 3.21 Énergies d'activation à différents degrés d'hydratation pour des ciments de type HSR.

Tableau 3.10 Énergies d'activation à différents degrés d'hydratation pour des ciments de type HSR.

Degré d'hydratation	Énergie d'activation (kJ/mol)			
	e/c=0,35	e/c=0,30	e/c=0,35	e/c=0,35
			+ 1%KCL	+ 0,15% PMS
0.05	38,8	39,9	35,9	38,0
0.10	41,5	43,2	39,8	40,4
0.15	42,4	44,6	38,5	41,6
0.20	48,0	56,0	40,1	45,5
0.25	50,7	58,1	44,9	47,2
0.30	46,1	48,0	40,0	44,7
0.35	41,9	61,3	36,3	38,5

CHAPITRE 4

DISCUSSION

L'hydratation du ciment est un phénomène complexe puisque plusieurs minéraux s'hydratent en même temps et interagissent ensemble. La cinétique d'hydratation des ciments est le reflet du résultat global de ces interactions. La modification de certains paramètres initiaux dans la composition d'un coulis de ciment et l'ajout de certains adjuvants chimiques peuvent modifier la cinétique globale des réactions d'hydratation et leur dépendance en fonction de la température. La connaissance des paramètres cinétiques de l'hydratation du ciment et de leurs variations avec les conditions expérimentales a certes une importance pratique considérable, mais elle peut également permettre, au plan plus fondamental, de mettre en évidence des changements au niveau des réactions d'hydratation, pouvant conduire à des produits d'hydratation différents.

4.1 Méthodes d'évaluation de l'énergie d'activation

Nous avons utilisé principalement la calorimétrie adiabatique pour suivre l'hydratation du ciment en jeune âge (0–72 heures). Puisque cette technique n'est pas discriminante et fournit un résultat global, les paramètres cinétiques obtenus seront valides non pas pour une réaction particulière mais pour l'ensemble des réactions chimiques s'étant produites pendant la période d'observation.

Pour extraire les paramètres cinétiques des courbes expérimentales, différentes méthodes ont été utilisées, soit la modélisation mathématique des courbes, l'application de modèles cinétiques existants et l'utilisation directe des courbes de flux thermique représentant la vitesse d'hydratation. Chacune de ces méthodes possède ses avantages et ses limitations.

4.1.1 La représentation analytique des thermogrammes

Pour déterminer la cinétique globale d'hydratation, plusieurs équations mathématiques ont été ajustées aux données expérimentales. Seulement des équations complexes, possédant plusieurs variables ajustables, permettent de bien représenter les courbes de dégagement de chaleur pour un grand domaine de température de cure initiale. Dans notre étude, nous avons identifié une équation sigmoïde asymétrique (équation 3.15) comme étant celle qui représente le plus adéquatement les chaleurs d'hydratation du ciment A en fonction du temps, aux différentes températures. Nous avons appliqué cette même équation aux données du ciment HSR et obtenu également une bonne représentation mathématique des données.

L'inconvénient majeur de ce type d'équation paramétrique, c'est qu'elles contiennent plusieurs paramètres qui varient avec la température, chacun ayant sa propre énergie d'activation, et il est difficile d'associer une signification à la variation de certains de ces paramètres, par exemple, la variation du facteur d'asymétrie (d) avec la température. Ce type d'analyse est plutôt limité dans sa capacité d'interprétation de la modification des mécanismes chimiques s'opérant lors de l'hydratation des coulis de ciment. Par contre, l'avantage des équations paramétriques est qu'elles permettent de bien représenter les données expérimentales; à ce point de vue, avec les facilités de calcul dont nous disposons aujourd'hui, leur complexité ne représente pas un handicap à leur utilisation.

4.1.2 La représentation avec des équations cinétiques

La seconde approche utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques de l'hydratation du ciment, et leur variation avec la température, a été l'application aux données expérimentales d'équations cinétiques dérivées de modèles. Les équations développées par Avrami et par Tenoutasse, pour décrire l'hydratation du C_3S , ont été appliquées pour décrire l'hydratation du ciment HSR.

Ces équations ont l'avantage d'être très simples, de générer une seule constante de vitesse et de permettre de calculer facilement une seule valeur d'énergie d'activation. En général, ces équations permettent de bien représenter les données expérimentales aux faibles degrés d'hydratation, mais aux degrés d'hydratation élevés, les déviations sont souvent importantes. Ceci vient du fait que ces équations ont un terme « $1 - \alpha$ », où α est le degré d'hydratation; plus celui-ci augmente, plus l'erreur devient grande. Pour le calcul du degré d'hydratation α , nous avons fixé une valeur de Q_{\max} pour l'ensemble des données aux différentes températures. Une façon d'améliorer le lissage des résultats serait de laisser varier cette valeur.

4.1.3 Analyse de la vitesse d'hydratation en fonction du degré d'hydratation

Plusieurs réactions chimiques se produisent durant l'hydratation du ciment et, en fonction du temps, l'importance relative de ces diverses réactions change. Par exemple, les réactions du C_3A avec l'eau et le gypse pour former de l'ettringite dominant au début. Plus l'hydratation progresse et plus les réactions du C_3S avec l'eau prennent de l'importance. Pendant ce temps, l'ettringite formé au début se transforme en monosulfoaluminate. Plus tard, ce seront les réactions du C_2S qui domineront. Si ces réactions ont des énergies d'activation différentes, celle-ci devrait varier en fonction du temps et refléter l'énergie d'activation de la réaction dominante.

Les deux méthodes présentées ci-dessus pour extraire les paramètres cinétiques des courbes d'hydratation expérimentales donnent accès à une seule énergie d'activation, parce qu'un lissage des données est effectué. Pour mettre en évidence les variations de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement de l'hydratation du ciment, nous avons construit les graphiques d'Arrhénius en portant directement en graphique le flux thermique en fonction de l'inverse de la température de maturation pour des degrés d'hydratation constants. Rappelons que le flux thermique est une mesure directe de la vitesse d'hydratation.

Cette façon de calculer l'énergie d'activation permet de montrer des variations importantes de celle-ci en fonction du degré d'avancement. En général, on observe une augmentation de l'énergie d'activation au début de l'hydratation, puis une diminution de l'énergie d'activation au fur et à mesure que l'hydratation progresse. Ces résultats sont compatibles avec ceux présentés par Breugel (5), qui observe une augmentation de E_a aux températures basses et une diminution aux températures élevées.

Cette méthode de calculer l'énergie d'activation comporte plusieurs avantages. Entre autres, aucune modélisation n'est nécessaire, et on peut tenir compte des changements de température à chaque degré d'hydratation (les données sont obtenues par calorimétrie adiabatique). Cette méthode ne permet cependant pas de recalculer les courbes de dégagement de chaleur, puisqu'aucune équation n'est appliquée.

4.2 La calorimétrie isotherme

La calorimétrie adiabatique permet de suivre l'hydratation du ciment sans pertes thermiques dans l'environnement. Plusieurs réactions d'hydratation sont donc accélérées à cause de l'augmentation importante de température. Dans certaines utilisations du béton, par exemple dans les barrages, les poutres massives, etc., les conditions d'hydratation du ciment se rapprochent des conditions adiabatiques. Cependant, pour les dalles minces, les coulis injectés dans des fissures rocheuses, etc., la plus grande partie de la chaleur produite par l'échantillon est dissipée dans l'environnement, et l'hydratation se produit de manière isotherme.

Un calorimètre a été développé pour mieux simuler les conditions thermiques dans lesquelles les réactions d'hydratation du ciment s'effectuent en conditions isothermes. On mesure la différence de température entre l'entrée et la sortie d'un liquide échangeur traversant une cellule isolée contenant l'échantillon. Puisque le temps de résidence du liquide dans

l'échangeur est d'une vingtaine de secondes, le système est très peu sensible aux variations extérieures et permet d'obtenir des lectures très stables de différences de température, donc de suivre les réactions d'hydratation sur de longues périodes. Il est intéressant de remarquer que la différence maximale de température entre l'entrée et la sortie de l'échangeur de chaleur varie de $0,060^{\circ}\text{C}$ pour une cure à 10°C jusqu'à $0,500^{\circ}\text{C}$ pour une cure à 40°C .

Les courbes de flux thermique à 35°C et 45°C (fig. 3.7) permettent d'identifier clairement deux pics et un épaulement. Selon Cottin (42), il est possible d'associer le premier pic à l'hydratation des silicates, et le deuxième, à l'hydratation des aluminates. La figure 3.2 b représente les mêmes courbes de flux thermique pour le même ciment, mais réalisés à l'aide de la calorimétrie adiabatique. Sur ces courbes, on peut identifier clairement deux pics, l'intensité du premier étant plus faible que celle du second, ce qui est à l'inverse des résultats en calorimétrie isotherme. Ceci peut être causé par l'accélération des réactions provoquées par l'augmentation de température en calorimétrie adiabatique.

La quantité de chaleur libérée pendant 60 heures par le coulis de ciment B, un ciment portland de type 10, est environ 325 J/g . Cette valeur se compare bien avec celle d'environ 330 J/g obtenue par Ramachandran (43) à l'aide d'un calorimètre isotherme pour un ciment de même type. Par calorimétrie adiabatique, pour le même ciment B, nous obtenons une valeur d'environ 220 J/g après 30 heures d'hydratation. La différence des résultats obtenus par les deux méthodes est énorme, et ne peut être due uniquement à la période d'hydratation moins longue en calorimétrie adiabatique, car les réactions sont accélérées par l'augmentation de température. À partir de la composition chimique du ciment B (tableau 2.3) et des chaleurs d'hydratation des phases pures (tableau 1.3), nous avons calculé que la chaleur totale dégagée par le ciment B devrait être de l'ordre de 183 J/g après 3 jours et de 221 J/g après 7 jours. La valeur de 325 J/g apparaît donc un peu élevée; ceci peut être causé en partie par l'imprécision du calcul de Bogue, et principalement par la difficulté d'étalonner le calorimètre. Par effet joule, nous avons déterminé que le rendement thermique était de 50%. Probablement que le

chauffage ponctuel créé par effet joule ne peut être comparé à un effet thermique uniforme créé par l'hydratation du ciment.

4.3 Interprétation des valeurs d'énergie d'activation

L'énergie d'activation définit la sensibilité de la cinétique d'une réaction chimique envers la température. Par exemple, une réaction dont la cinétique est indépendante de la température a une énergie d'activation nulle. La vitesse d'une réaction chimique, dont l'énergie d'activation est de 100 kJ/mol, est multipliée par quatre pour une augmentation de 10°C, autour de la température de la pièce; dans les mêmes conditions, la vitesse va doubler si E_a est de 50 kJ/mol.

Pour le ciment HSR, nous avons déterminé des énergies d'activation apparentes par deux méthodes, soit en modélisant les données avec l'équation de Tenoutasse, et en utilisant directement les flux thermiques. Les résultats obtenus avec la première méthode sont présentés au tableau 3.9. À un e/c de 0,30, E_a est de 41,0 kJ/mol. Cette valeur diminue à 39,6 kJ/mol à un e/c de 0,35. À cette valeur de e/c, l'addition de 0,15% de PMS ou de 1% de KCl conduit à des valeurs de E_a de 38,5 et 37,6 kJ/mol respectivement. En regard de l'analyse de sensibilité présentée plus haut, on peut affirmer que la présence de superplastifiant ou d'électrolyte modifie peu la cinétique de réaction des grains de ciment qui s'hydratent.

Bien que les variations soient un peu plus grandes, les mêmes conclusions concernant l'effet du e/c ou des additifs peuvent être déduites des énergies d'activation obtenues directement des flux thermiques (tableau 3.10, figure 3.21). Cependant, cette méthode fait ressortir l'importance de la variation de E_a avec le degré d'avancement. Cette dépendance bien qu'atténuée se manifeste en présence des additifs (KCl, PMS).

L'effet peu marqué de l'addition d'un électrolyte ou de PMS sur l'énergie d'activation indique que ces substances ont peu d'effet sur le mécanisme d'hydratation. D'abord, notons que le ciment HSR contient au départ environ 1% d'électrolyte (K^+ , Na^+ , SO_4^{-1} , OH^-); l'addition d'électrolyte supplémentaire est donc peu susceptible d'influencer grandement les réactions. Dans le cas des PMS, les polymères s'adsorbent fortement sur les grains de ciment dès que ceux-ci viennent en contact avec la solution. Ces polymères adsorbés sont trappés dans les produits d'hydratation qui se développent et sont ainsi exclus de la solution après quelques heures. Ils ne semblent pas affecter les processus de diffusion dans le solide.

Notons que l'énergie d'activation est un paramètre sensible à la vitesse des réactions «unitaires». Le superplastifiant peut augmenter la vitesse d'hydratation d'un ciment en assurant une meilleure dispersion des grains et un meilleur contact avec l'eau, mais ceci va influencer le facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhénius, et non l'énergie d'activation.

CONCLUSION

Notre étude visait à évaluer l'influence de la température sur les cinétiques d'hydratation des ciments, et à développer des relations pour la prédiction de ces phénomènes. Des données calorimétriques ont été utilisées pour évaluer, selon diverses approches, une énergie d'activation apparente pour la réaction globale de l'hydratation du ciment. Un second objectif de ce travail consistait à déterminer l'influence d'un électrolyte (KCl) et d'un superplastifiant (polymélamine sulfonate) sur cette énergie d'activation.

Dans un premier temps, nos efforts de modélisation des courbes de chaleur dégagée en fonction du temps ont mené à la définition de fonctions mathématiques pouvant représenter, de façon fort adéquate, l'évolution de la réaction d'hydratation en fonction du temps et de la température initiale du mélange. Les paramètres extraits de ces modélisations de courbes permettent de calculer des énergies d'activation apparentes qui sont toutefois difficiles à interpréter. Néanmoins, et même si la modélisation a comme effet de niveler, ou d'atténuer, certaines variations brusques dans les courbes (structures), l'approche s'avère hautement utile et efficace pour prédire la vitesse d'hydratation en fonction du temps dans des conditions expérimentales données.

Par ailleurs, l'utilisation du flux thermique en fonction du degré d'avancement de la réaction permet d'extraire une énergie d'activation et la variation de cette énergie en fonction du degré d'avancement. Les données obtenues en présence d'un électrolyte et d'un superplastifiant montrent que ces additifs atténuent légèrement l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement de la réaction.

Les approches développées et utilisées dans notre étude représentent un progrès significatif par rapport aux équations cinétiques utilisées antérieurement pour décrire ces réactions d'hydratation. En effet, les équations cinétiques du type Avrami peuvent représenter

adéquatement la cinétique d'hydratation uniquement dans la première partie de la phase d'accélération, ce qui correspond à un degré d'hydratation de l'ordre de 20%. Par contre, l'évolution des énergies d'activation obtenues par ces méthodes est dans le même ordre que celle obtenue à partir du flux thermique.

Enfin, dans la réalisation de notre programme, nous avons également développé un nouveau calorimètre pour mesurer les chaleurs d'hydratation en condition isotherme. L'utilisation de cet appareil a démontré certains problèmes d'étalonnage, mais les résultats obtenus montrent un potentiel fort intéressant pour ce genre d'étude, en particulier étant donné la stabilité de l'appareil sur de longues périodes.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. ONOFREI, M.N. GRAY, W.E. COONS et S.R. ALCORN. Waste Management. 12, 133 (1992).
2. N.J. CARINO et R.C. TANK. ACI Materials J.. 89, 2, 188 (1992).
3. S.H. KOSMATHKA et C. WILLIAM. Dosage et Contrôle des Mélanges de Béton. Association Canadienne Du Ciment Portland, Ottawa, 1991.
4. H.F.W. TAYLOR. Cement chemistry. Academic Press, New York, 1992.
5. K. VAN BREUGEL. Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials. Ph. D. Thesis. Technische Universiteit Delft, Delft, 1991.
6. S. MINDESS et J.F. YOUNG. Concrete. Prentice-Hall, New-Jersey, 1981.
7. C. VERNET et G. CADORET. Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des bétons à hautes performances pendant les premiers jours. Technodes, Publication interne.
8. M. REGOURD. Le Béton Hydraulique. Presses de l'École National des Ponts et Chaussées, Paris, 1982, p.-209
9. H. LE CHATELIER. McGraw Publ. Co., New York, 1905.
10. M. DAIMON. Cem. Concr. Res.. 1, 4, 391 (1971).
11. J.H. TAPLIN. Aust. J. Appl. Sci. 10, 329 (1959).
12. S.O. OYEFESOBI. Cem. Concr. Res.. 6, 803 (1976).
13. C. PLOWMAN. Cem. Concr. Res.. 14, 238 (1984).
14. A.M. GINSTLING. J. of Apply Chemistry (USSR). 23, 1327 (1950).
15. R.E. CARTER. J. Chem. Phys. 24, 2010 (1961).
16. R. KONDO. 5th International Congress on the Chemistry of Cements. 2, 203 (1968).
17. T. KNUDSEN. 7th International Congress on the Chemistry of Cements. 2, 170 (1980).

18. A. BEZJAK. Cem. Concr. Res.. 10, 4, 553 (1980).
19. A. BEZJAK. Cem. Concr. Res.. 13, 2, 186 (1983).
20. A. BEZJAK. Cem. Concr. Res.. 13, 3, 305 (1983).
21. A. BEZJAK. Cem. Concr. Res.. 16, 2, 260 (1986).
22. L.J. PARROTT. 8th International Congress on the Chemistry of Cements. 2, 46 (1986).
23. J.E. JONASSEN. RILEM, International Conference. Paris, 2, 213 (1982).
24. D.P. BENTZ et E. GARBOCZI. Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 2, 783 (1994).
25. D.P. BENTZ et E. GARBOCZI. Ceram. Trans. 16, 211 (1991).
26. J.P. BOMBED. Revue des Matériaux de Construction. 687, 117 (1974).
27. P.W. BROWN. J. of the American Ceramic Society. 67, 12, 793 (1984).
28. N. TENOUTASSE et A. DE DONDER. Silicates Industriels, 35, 301 (1970).
29. G. HAKVOORT. Formation and dissolution of AgMO_2 compounds. Ph. D. Thesis. Technische Universiteit Delft, Delft, 1978. p.-212
30. D.R. VOLLET. 8th International Congress on the Chemistry of Cements. 2, 330 (1986)
31. S. A. GREENBERG. J. Phys. Chem. 69, 553 (1965).
32. S. BRUNAUER. J. Phys. Chem. 58, 279 (1954).
33. P. LAPLANTE. Propriétés mécaniques des bétons durcissants: analyse comparée des bétons classiques et à très hautes performances. Thèse de doctorat. LCPC, Paris, 1993.
34. H.P. FREIESLEBEN et J. PEDERSEN. Nordisk Betong. 1, 19 (1977)
35. M.A. SIMARD, P.C. NKINAMUBANZI et C. JOLICOEUR. Cem. Concr. Res.. 23, 939 (1993).
36. M. VÉNUAT. La pratique des ciments, mortiers et bétons. Édition du Moniteur. 1, 1989.
37. A. SAVITZKY et M.J.E. GOLAY. Analytical Chemistry. 36, 8, 1627 (1964).

38. OMEGA. Complete Temperature Measurement Handbook and Encyclopedia. 28, z-164 (1992)
39. D.P. SHOEMAKER, C.W. GARLAND, J.I. STEINFELD et J.W. NIBLER. Experiments in Physical Chemistry, 4th edition. McGraw-Hill, New-York, 1981.
40. J.C. JUNGERS. Cinétique Chimique Appliquée. Société des Éditions, Paris, 1958. p.-111
41. TableCurve 2D, User's Manuel. Jandel Scientific, San Rafael, 1994. p.-5-17
42. B. COTTIN. RILEM, Hydration and Setting of Cements. Dijon, 1992. p.-89
43. V.S. RAMACHANDRAN ET M.S. LOWERY, Fourth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Montréal, 1994. p.-131